N° d'ordre : 266

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 2754

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Louis CARALP

Contributions à l'étude de l'anisotropie magnétique et des constantes d'écran des protons des molécules aromatiques

---

Soutenue le 12 juin 1969, devant la Commission d'Examen :

M. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur.....	*Président*
M. PULLMAN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris	*Examinateurs*
M. HOARAU, Professeur	
M. LEMANCEAU, Professeur	

— 1969 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

E R R A T A

SOMMAIRE

Chapitre II - I, B 4°) Lire : Résolution des systèmes linéaires.
II Lire : p. 33 au lieu de p. 333.
III Lire : CONTRIBUTIONS ... etc ...

CHAPITRE II

Page 14 - Formule II-8 Ajouter le signe $\int$ au début de l'expression.

Avant dernière ligne lire $k = 1$ puis $k \neq 1$.

Page 15 - Ligne 7, lire $k \neq 1$.

Page 17 - Formule II-13, dernier terme au crochet, lire e^2 au lieu de e.

Page 22 - Ajouter 0 à l'origine des vecteurs $\vec{r}$ et $\overrightarrow{r_{kl}}$.

Page 30 - Formule II-47, 3ème et 5ème ligne, ajouter des parenthèses, la somme sur k portant sur tous les éléments du premier membre.

Page 31 - Deux dernières formules, au lieu de χ, lire χ_Π.

Page 34 - Formule II-48
Page 35 - Formule II-50
Page 38 - Formule II-57
Formule II-59
Page 40 - Formule II-61
Page 41 - Formule II-64
Page 42 - Formule II-65

} Remplacer la limite supérieure des sommes sur k, l, m, n par n' nombre d'atomes porteurs d'orbitale atomique Π.

Page 36 - Formule II-51, au lieu de Ψ, lire Ψ_p.
Troisième formule, remplacer Ψ dans l'expression de droite par Ψ_p.

Page 37 - Formule II-54 Après le signe égal, ajouter le signe $\int$

Page 39 - Lire : sans difficulté particulière.

Page 39 - au lieu de MAGUSSON lire MAGNUSSON
au lieu de MAGNESCO lire MAGNASCO
au lieu de DELLAPIANE lire DELLEPIANE.

Page 41 - première formule, lire $\vec{A_1}.\vec{\nabla}$ et $V^+_{\nu l}$
ligne 16 lire W_{2p} au lieu de W_{2pl}
Formule II-64
lire W_{2P} au lieu de W_{2pl}
lire $V^+_{\nu n}$ au lieu de $V^+_{\nu k}$
Ajouter $\sum_{n\neq l}$ devant le signe intégrale.

Page 45 - Lignes 4 et 5 au lieu de χ, lire χ_{Π}.
Avant dernière ligne lire calculée.

CHAPITRE III

Page 56 - Tableau V - Naphtalène au lieu de 2.19, lire 2,21.

Page 87 - Au lieu de $\beta(C, sp^2, H, 1s)$ lire $\beta(C, sp^2\text{-}H, 1s)$

Page 91 - Tableau XX - Ligne $\chi^{(L)}$ au lieu de - 0,84 lire - 8,46

Tableau XVII au lieu de 3.36 et 1,18 lire 4,50 et -0,58

Page 93 - Λ_{th} au lieu de - 11,21 lire - 11,20
au lieu de - 11,14 lire - 11,15

CHAPITRE IV

Page 101 - Formule IV-6 au lieu de $\frac{1}{2} H_\Lambda \vec{r}_p$ lire $\frac{1}{2} \vec{H_\Lambda} \vec{r}_p$

Page 121 - Lire contributions au lieu de contribuitons

APPENDICE I

Page 123 - Ligne 4 au lieu de gradient lire gradian
Ligne 5 au lieu de MARXWELL lire MAXWELL
Ligne 7 au lieu de $\vec{V}$ lire V
Formule 4 au lieu de i lire $\vec{i}$
au lieu de grad ( ) lire grad $(\overrightarrow{\ })$

APPENDICE II

Page 127 - ligne 2 au lieu de SCHROEDINGER lire SCHRÖEDINGER.

APPENDICE IV

Page 139 - Ajouter deux bares verticales de part et d'autre du déterminant $|D|$

N° d'ordre : 266

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 2754

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Louis CARALP

Contributions à l'étude de l'anisotropie magnétique et des constantes d'écran des protons des molécules aromatiques

---

Soutenue le 12 juin 1969, devant la Commission d'Examen :

M. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur..... *Président*

M. PULLMAN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris ..... } *Examinateurs*

M. HOARAU, Professeur ..... }

M. LEMANCEAU, Professeur ..... }

— 1969 —

UNIVERSTIE
DE BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. VALADE

Professeurs honoraires :

M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT.....	Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	
M. GENEVOIS	

Professeurs -

M. BRUS	Chimie
M. AVEL.....	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET.....	Physique générale
M. ROGER.....	Mécanique rationnelle
M. WEILL.....	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY.....	Mathématiques générales
M. LAFON.....	Physiologie générale
M. BOUNHIOL.....	Biologie animale
M. SERVANT.....	Physique
M. CALAS.....	Chimie organique
M. GAY.....	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT.....	Chimie Physique
M. SCHOELLER.....	Géologie
M. DAVID.....	Physiologie végétale
M. COLMEZ.....	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR.....	Biologie animale
M. VIGNEAUX.....	Géologie
M. PANOUSE.....	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES.....	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON.....	Oenologie et chimie agricole
M. RISS.....	Mathématiques
M. GUIZONNIER.....	Physique
M. HAGET.....	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT.....	Astronomie
M. CHASTEL.....	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER.....	Chimie minérale
M. CREAC'H.....	Biologie animale
M. LOUDETTE.....	Mécanique physique
M. PATY.....	Chimie

M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. ENNOUCHI	Géologie
M. EYME	Botanique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. FRAINNET	Chimie organique
M. HOARAU	Chimie physique
M. MARCHAND	Chimie
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CARDO	Psychophysiologie
M. ROCH	Physique
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M. VALADE	Chimie organique
M. SURDIN	Automatique
M. LABOUESSE	Biochimie
M. BLONDEL	Mathématiques
M. SOURISSEAU	Chimie
Mlle FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLIN	Géologie
M. LOCHET	Physique
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques
Mlle LAFFITTE	Physique
M. DESTRIAU	Chimie
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. BOTHOREL	Chimie
M. CHARRU	Physique
M. SIMONOFF	Chimie physique
M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Physique théorique
M. BARETS	Biologie animale
M. PINEAU	Chimie
M. LEVEQUE	Géologie approfondie
M. BOUSSEAU	Physique
M. MENNRATH	Physique
M. ANDRE	Biologie générale
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M. MARTINET	Calcul infinitésimal
M. N.	Informatique

Maître de conférences honoraire -

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences -

M. RIBEREAU- GAYON Pascal	Chimie oenologie
Mlle DUTRIEU	Physiologie animale
Mme PETIT	Physique
M. BERNET	Génétique
M. FRESNEL	Mathématiques
M. MOYES	Géologie
M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie
M. MENDES-FRANCE	Mathématiques
M. POUCHARD	Chimie minérale
M. SARDOS	Physique
M. DUMERY	Mécanique
M. GARNIER	Biophysique
M. LESCA	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. DRESS	Mathématiques
M. BOUARD	Biologie végétale
M. DE MATHAN	Mathématiques
M. N. ABGRALL	Physique théorique
M. N. MINNAERT	Physique théorique
M. N.	Chimie minérale

Conseiller Administratif -

M. LLORENS

A MES MAITRES

Monsieur le Professeur Adolphe PACAULT

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux
Membre correspondant de l'Institut

Monsieur le Professeur Jean HOARAU

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux

A MES PARENTS

A MA FEMME

A NOS ENFANTS

A V A N T - P R O P O S

———— oOo ————

Les recherches exposées dans le présent mémoire ont été réalisées au Département de Chimie Physique de la Faculté des sciences de Bordeaux dirigé par Monsieur le Professeur PACAULT, membre correspondant de l'Institut. Après nous avoir initié à la physico chimie moderne, il a bien voulu nous accueillir parmi ses chercheurs. Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici notre très profonde gratitude.

Monsieur HOARAU, Professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux, nous a proposé le présent sujet de recherche. Sa connaissance profonde de la chimie théorique, ses critiques avisées, l'intérêt qu'il a toujours porté à notre travail, ont été les éléments déterminants de la réalisation de cette étude. Nous lui exprimons ici nos sincères remerciements et notre respectueuse reconnaissance.

Monsieur PULLMAN, Professeur à la Faculté des sciences de Paris, a bien voulu s'intéresser à notre travail et nous a fait l'honneur de le juger. Nous lui adressons nos très vifs remerciements.

Nous remercions également Monsieur LEMANCEAU, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, qui a bien voulu accepter de faire parti du jury de cette thèse.

Messieurs NEBOUT, Directeur, et PRINCE, Chef de service
à la raffinerie ELF-UIP, Ambès 33,

Monsieur le Doyen DURAND
de l'Institut de Calcul Numérique
de la Faculté des Sciences de Toulouse,

nous ont permis de mener à bien l'importante partie numérique de ce travail. Leurs ordinateurs (IBM 650, 1620 d'une part, IBM 7044 d'autre part), prêtés avec beaucoup d'amabilité, et leurs conseils pertinents dans ce domaine nous ont été d'un très précieux secours. Nous tenons particulièrement à leur adresser ici notre vive gratitude et nos remerciements.

Que tous nos collègues et amis, membres de ce Département qui ont participé à la réalisation de cette thèse, trouvent ici l'expression de nos remerciements.

—— oOo ——

CONTRIBUTIONS A L'ETUDE

DE L'ANISOTROPIE MAGNETIQUE

et

DES CONSTANTES D'ECRAN DES PROTONS

DES MOLECULES AROMATIQUES

S O M M A I R E

———oOo———

INTRODUCTION ..... p 1

PREMIERE PARTIE

ANISOTROPIE MAGNETIQUE p 4

CHAPITRE I : Généralités ..... p 5

CHAPITRE II : Anisotropie diamagnétique des électrons π des hydrocarbures aromatiques ..... p 11

I - METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES (L.C.A.O) ..... p 12

A.Rappel sur la méthode des orbitales moléculaires (L.C.A.O) en l'absence de champ ..... p 12

B.Introduction du champ magnétique - La méthode de LONDON et ses approximations ..... p 15

1°) Opérateur hamiltonien ..... p 16

2°) Orbitales atomiques ..... p 17

3°) Eléments de matrice ..... p 20

a) fonction propre ..... p 21

b) fonction approchée ..... p 26

4°) Résolution de systèmes d'équations .. p 28

II - ETUDE DE LA METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES ANTISYMETRISEES (O.M.A.S) ..... p 333

A.La méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées en l'absence de champ magnétique ... p 34

1°) L'opérateur hamiltonien..... p 34

2°) La fonction d'onde moléculaire..... p 35

3°) Energie de la molécule dans son état fondamental..... p 36

4°) Détermination numérique des intégrales atomiques..... p 38

B. La méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées en présence de champ magnétique..... p 39

1°) Opérateur hamiltonien..... p 40

2°) Fonction d'onde..... p 40

3°) Energie d'une molécule en présence de champ..... p 40

4°) Evaluation des intégrales atomiques.. p 42

III - CONTRIBUTION LIEES AUX ELECTRONS σ..... p 45

IV - CALCULS NUMERIQUES..... p 47

CHAPITRE III : Résultats..... p 51

I - ETUDE DU TERME DE LONDON $\chi^{(1)}$..... p 52

A. Influence des interactions entre atomes non voisins..... p 52

1°) Méthode des orbitales moléculaires... p 52

2°) Méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées..... p 57

B. Influence de la structure moléculaire..... p 60

C. Influence des approximations effectuées pour déterminer les intégrales à 3 et 4 centres. Influence de la variation de la charge effective..... p 62

II - RESULTATS OBTENUS PAR LA METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES ET PAR LA METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES ANTISYMETRISEES POUR LES DIVERSES CONTRIBUTIONS AUX SUSCEPTIBILITES..... p 64

A. Valeurs numériques des différentes contributions..... p 64

B. Analyse des résultats..... p 69

1°) Comparaison des deux approximations étudiées..... p 69

2°) Comparaison des deux méthodes..... p 71

3°) Analyse des différents termes..... p 73

III - COMPARAISON DES RESULTATS THEORIQUES AVEC LES DETERMINATIONS EXPERIMENTALES..... p 74

A. Généralités sur les déterminations expérimentales..... p 74

B. Ethylène..... p 79

C. Le benzène..... p 88

D. Comparaison des susceptibilités expérimentales et théoriques des molécules aromatiques..... p 94

DEUXIEME PARTIE

p 98

CONSTANTES D'ECRAN NUCLEAIRES

CHAPITRE IV : Etude des constantes d'écran nucléaires des protons des molécules aromatiques..... p 99

I - GENERALITES - HISTORIQUE..... p 99

II - THEORIE DE LONDON-Mac WEENY..... p 103

A. Méthode des orbitales moléculaires..... p 103

B. Méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées..... p 106

III - RESULTATS..... p 107

A. Influence de quelques approximations..... p 107

B. Resultats obtenus..... p 110

1°) Molécules régulières..... p 110

2°) Molécules réelles..... p 111

C. Comparaison des résultats expérimentaux..... p 115

CONCLUSION ..... p 119

APPENDICES

I - Forme du potentiel vecteur..... p 123

II - Modification de l'expression d'une orbitale atomique en présence de champ en fonction du choix de l'origine des coordonnées - Transformation de jauge..... p 127

III - Expressions analytiques des éléments de matrice..... p 132

IV - Calcul de la contribution de POPLE..... p 137

BIBLIOGRAPHIE ..... p 141

—— oOo ——

- I N T R O D U C T I O N -

———— oOo ————

L'étude théorique d'une grandeur moléculaire ne peut être réalisée sans certaines approximations de natures variées. On peut alors se demander si l'accord ou le désaccord entre résultats expérimentaux et théoriques n'est pas quelquefois fortuit.

Pour analyser ces résultats théoriques, on peut les comparer à ceux de l'expérience sur une série importante de composés. Un accord régulier donne alors un indice intéressant sur la validité de la théorie. Cependant, l'analyse complète doit comporter l'étude quantitative des approximations faites, sinon on peut être surpris qu'une "amélioration" de la théorie puisse conduire en fait à des résultats moins bons.

Il y a quelques années, on pouvait penser que la théorie quantique proposée par LONDON pour expliquer l'anisotropie magnétique des molécules aromatiques était satisfaisante. Cette théorie donnant les anisotropies en fonction du paramètre β, intégrale de résonance de la méthode de HÜCKEL, on ne pouvait comparer que des rapports. Le tableau I donne les valeurs des rapports $\rho_{th.}$ des anisotropies théoriques obtenues à l'anisotropie théorique du benzène et des rapports $\rho_{exp.}$ des anisotropies expérimentales correspondantes.

On proposa, par la suite, de comparer les résultats théoriques à l'exaltation diamagnétique de la susceptibilité moyenne Λ due à la conjugaison.

Une interprétation simple montrait que l'on devait avoir :

$$\Delta\chi_{\text{théorique}} = 3\Lambda$$

On constatait alors, compte tenu des erreurs sur les mesures expérimentales, que l'accord était encore satisfaisant.

- TABLEAU I -(1)

MOLECULES	ρ_{th}	ρ_{Λ}	ρ_{exp}
Benzène	1	1	1
Naphtalène	2,185	2,06	2,11
Anthracène	3,448	3,23	3,38
Phénanthrène	3,246	3,10*	3,07
Chrysène	3,806	3,52	4,17
Biphényle	1,868	2,00*	2,20
Pyrène	4,580	4,28	4,31

(1) Ce tableau est extrait du livre : "Les théories électroniques de la chimie organique" - B. et A. PULLMAN - Masson Paris, 1952, p 545 à l'exception des valeurs marquées (*) qui ont été prises dans la référence (18).

Or, des estimations (d'ailleurs confirmées par des mesures récentes (1)) avaient montré que, dans le cas du benzène, $\Delta\chi_{exp.}$ était de l'ordre de -60.10^{-6}, alors que 3Λ était de l'ordre de -45.10^{-6}. Il était alors évident que la théorie de LONDON ne pouvait pas interpréter correctement à la fois ces deux propriétés.

Effectivement, des considérations expérimentales et théoriques

ont montré que cette théorie ne permettait de calculer dans les deux cas qu'une partie du phénomène par suite d'une part, des approximations faites dans les calculs et, d'autre part, de l'effet des électrons σ qui avaient été négligés. L'accord apparent du tableau précédent provenait en fait de ce que ces corrections étaient approximativement proportionnelles aux valeurs calculées.

Il nous a semblé qu'il était intéressant, pour mieux connaître les propriétés magnétiques de ces composés, d'évaluer les différents termes qui étaient habituellement négligés dans la théorie de LONDON, et de déterminer la valeur absolue de ces termes plutôt que leur valeur relative par rapport au benzène. Ce dernier point peut être réalisé si on adapte la théorie de LONDON à la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées de GOEPPERT-MAYER et SKLAR. Ce travail constitue la première partie de notre étude.

La circulation des électrons π autour des cycles aromatiques étant également responsable d'une modification des constantes d'écran des protons, des problèmes analogues aux précédents peuvent se poser, car les théories des deux propriétés sont très voisines. Nous avons consacré la seconde partie à l'étude de ces constantes d'écran.

——— oOo ———

- PREMIERE PARTIE -

ANISOTROPIE DIAMAGNETIQUE

- CHAPITRE I -

G E N E R A L I T E S

---oOo---

L'étude du diamagnétisme d'une molécule se ramène à la détermination de l'énergie de cette molécule en présence d'un champ magnétique H uniforme.

Dans le cas des molécules aromatiques que nous étudierons dans la suite de ce travail, la perturbation due au champ magnétique est faible (pour les intensités du champ usuelles) et l'énergie approchée peut être développée en fonction des puissances croissantes des composantes H_x, H_y et H_z du champ magnétique :

$$E(H) = E + E_x^{(1)} H_x + E_y^{(1)} H_y + E_z^{(1)} H_z + E_{xx}^{(2)} H_x^2 + E_{yy}^{(2)} H_y^2 + E_{zz}^{(2)} H_z^2 + E_{xy}^{(2)} H_x H_y + E_{xz}^{(2)} H_x H_z + E_{yz}^{(2)} H_y H_z + \ldots \qquad \underline{I-1}$$

les termes d'ordre supérieur pouvant être négligés.

Les molécules organiques étudiées étant diamagnétiques, les termes linéaires en H_x, H_y et H_z correspondant à un moment permanent sont nuls :

$$E_x^{(1)} = E_y^{(1)} = E_z^{(1)} = 0 \qquad \underline{I-2}$$

Il ne reste alors qu'une moment induit $\vec{M}$ dont la composante, dans une direction u (u = x, y ou z), est :

$$M_u = - \frac{\partial(E(H))}{\partial H_u} \qquad \text{I-3}$$

et qui est caractérisé par les susceptibilités magnétiques :

$$\chi_{uv} = - \frac{1}{H_v} \left(\frac{\partial E\ (H)}{\partial H_u}\right)_{H_v \to 0} \qquad \text{si } v = x, y \text{ ou } z \qquad \text{I-4}$$

au nombre de neuf qui forment les composantes d'un tenseur du second ordre symétrique puisque :

$$\chi_{uv} = \chi_{vu}$$

Il est commode, lorsque cela est possible, de choisir comme axes de références ox, oy, oz les axes principaux d'aimantation de la molécule, le moment est alors colinéaire au champ et les termes rectangles s'annulent. Le calcul des trois susceptibilités principales se fait en plaçant le champ successivement suivant les trois axes. On peut alors écrire :

$$E(H_u) = E + E_{uu}^{(2)} H_u^2 \qquad \text{I-6}$$

$$\chi_{uu} = - \frac{1}{H_u} \left(\frac{\partial E\ (H_u)}{\partial H_u}\right)_{H_u \to 0} = - 2E_{uu}^{(2)} \qquad \text{I-7}$$

De nombreuses études ont été consacrées aux déterminations théoriques des susceptibilités des molécules. Nous allons brièvement rappeler ces méthodes et leurs résultats.

C'est à LANGEVIN (2), en 1905, que l'on doit la première théorie du diamagnétisme. Il a montré que ce diamagnétisme était dû aux mouvements des électrons autour des noyaux et que, dans le cas

des atomes, la susceptibilité magnétique était proportionnelle au carré du rayon des orbites électroniques.

En 1932, VAN VLECK (3) a adapté cette théorie à la mécanique quantique en utilisant la méthode des perturbations au second ordre. La susceptibilité dans la direction oz d'un système caractérisé par la fonction d'onde ψ_n est alors donnée par l'expression :

$$\chi_{zz} = -\frac{e^2}{4mc^2}\int \psi_n^* \sum_k (x_k^2 + y_k^2)\psi_n \, d\tau + \frac{e^2\hbar^2}{2m^2c^2} \sum_{n' \neq n} \frac{\left| \int \psi_n^* \sum_k i\left(x_k \frac{\partial}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial}{\partial x_k}\right)\psi_{n'} \, d\tau \right|^2}{E_{n'} - E_n} \qquad \text{I-8}$$

x_k et y_k représentant les coordonnées de l'électron k.

Le premier terme est l'équivalent du terme de LANGEVIN en mécanique quantique, le second, appelé terme de haute fréquence, fait intervenir les fonctions d'onde $\psi_{n'}$ et les énergies $E_{n'}$ de tous les niveaux excités, si bien que cette formule, théoriquement rigoureuse, ne peut être appliquée qu'au prix d'approximations plus ou moins légitimes.

GANS et MROWKA (4) puis GUY et TILLIEU (5)(23), ont préféré utiliser la méthode des variations. Le terme de haute fréquence est alors remplacé par une expression approchée mais facilement calculable. Ces derniers auteurs ont pu ainsi établir une systématique théorique de liaison et BAUDET (59) a étendu cette théorie au cas de la molécule de benzène.

L'anisotropie magnétique importante des hydrocarbures aromatiques [voir en particulier A. et B. PULLMAN (11) et SALEM (64)] a été attribuée depuis longtemps (HÜCKEL et UBBELHODE (6)) à la circulation des électrons π autour du cycle aromatique et PAULING (7) obtient d'ailleurs, en appliquant la formule de LANGEVIN à ces électrons, un

ordre de grandeur satisfaisant. C'est en 1937 que LONDON (8) proposa une méthode particulièrement bien adaptée au calcul de cette anisotropie qui consiste à introduire dans la méthode des orbitales moléculaires de HÜCKEL des orbitales atomiques corrigées par un facteur d'invariance de jauge.

BROOKS (9) a montré que l'on pouvait introduire simplement le recouvrement entre orbitales atomiques dans l'approximation de WHELAND (10). Un grand nombre d'applications de la théorie de LONDON ont été faites par A. et B. PULLMAN (11), MAYOT, BERTHIER, PULLMAN (12) et Mac WEENY (13) (ces auteurs ont, en particulier, mis en évidence les simplifications que la symétrie moléculaire peut apporter aux calculs).

La théorie de LONDON a également été adaptée à des méthodes de base plus élaborées que celle de HÜCKEL, notamment à des méthodes autocohérentes (S.C.F.)(DAVIES (14), NOWAKOWSKI (15)). FUJII et SHIDA (16) utilisent la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées de GOEPPERT-MAYER et SKLAR. Cette méthode présente l'avantage sur les précédentes de ne pas dépendre directement d'un facteur plus ou moins empirique tel que l'intégrale de résonance de la méthode de HÜCKEL. Ils obtiennent, dans le cas du benzène, $\Delta\chi = -33.10^{-6}$ uemcgs, valeur bien inférieure à celle que l'on attendait. ITOH, OHNO et YOSHIZUMI (17), montrent que l'interaction de configuration ne modifie pratiquement pas ce résultat.

Le désaccord entre certains résultats expérimentaux et les résultats théoriques a conduit à admettre qu'en fait, l'anisotropie devait être décomposée en trois contributions principales (voir par exemple (60)(18)), celle donnée par la théorie de LONDON $\Delta\chi_{London}$,

l'anisotropie dûe aux électrons π localisés $\Delta\chi_\pi$ (que l'on supposait plus ou moins explicitement isotrope) et celle liée aux électrons σ, $\Delta\chi_\sigma$ qui n'était pas prise en considération dans ces calculs.

$$\Delta\chi = \Delta\chi_{Lond.} + \Delta\chi_\pi + \Delta\chi_\sigma \qquad \underline{I\text{-}9}$$

L'anisotropie de LONDON ne constitue donc qu'une partie du phénomène. Un tel point de vue a été, par la suite, repris, en particulier par DAVIES (14) et DAILEY (19).

De plus, pour essayer de rendre compte du désaccord qui existait sur les susceptibilités moyennes pour lesquelles les anisotropies $\Delta\chi_\pi$ et $\Delta\chi_\sigma$ ne devaient pas intervenir, HOARAU a analysé les approximations proposées dans l'article initial de LONDON et utilisées par l'ensemble des auteurs.

Ces derniers travaux ne prenaient en considération que les seuls électrons π. Plus récemment, POPLE (61) a montré que, si l'on tenait compte de l'ensemble des électrons de liaison des atomes de carbone, il s'introduisait un terme supplémentaire responsable d'une grande partie de l'anisotropie des molécules aromatiques. Il faut également signaler que PESQUER (62) vient de mettre en évidence le rôle non négligeable de la conjugaison des électrons σ dans les hydrocarbures saturés. Nous verrons qu'une telle conjugaison des électrons σ intervient également dans l'anisotropie des molécules aromatiques.

Nous nous proposons, dans ce travail, d'analyser les principales contributions aux susceptibilités diamagnétiques dûes aux électrons π en étudiant les diverses approximations effectuées dans ces méthodes. Ceci nous a conduits d'abord à développer complètement

les expressions des énergies en présence de champ magnétique en partant d'un opérateur hamiltonien, tenant compte de tous les termes introduits par le champ magnétique et ensuite à utiliser des orbitales atomiques perturbées plus satisfaisantes dans le formalisme de la méthode des orbitales moléculaires simples d'une part, dans le formalisme de la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées d'autre part.

Bien entendu, il n'est pas possible d'évaluer tous les termes rigoureusement, mais nous n'en négligerons aucun et nous essayerons de les évaluer le mieux possible en utilisant les approximations couramment utilisées dans ce type de calcul.

Nous analyserons ensuite les résultats obtenus et nous les comparerons aux résultats théoriques et expérimentaux antérieurs.

—— oOo ——

- CHAPITRE II -

ANISOTROPIE DIAMAGNETIQUE DES ELECTRONS π DES HYDROCARBURES AROMATIQUES

—— oOo ——

La méthode des orbitales moléculaires (L.C.A.O.) dans son approximation la plus simple, ou méthode de HÜCKEL (6), a été modifiée en présence de champ magnétique par LONDON (8). Les calculs, relativement peu importants pour les molécules aromatiques de dimensions moyennes, furent réalisés il y a une quinzaine d'années avant l'apparition des ordinateurs. Mais il faut noter que cette réduction des calculs numériques est obtenue au prix d'un certain nombre d'approximations et que cette méthode présente en outre l'inconvénient d'être tributaire d'un paramètre, l'intégrale de résonance β, dont la détermination théorique rigoureuse n'est pas possible. L'utilisation d'ordinateurs électroniques puissants ne justifie plus ces approximations et, de plus, ils permettent d'employer, même pour des molécules relativement importantes, des méthodes plus élaborées comme, par exemple, la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées (O.M.A.S.) de GOEPPERT-MAYER et SKLAR (21).

Nous nous proposons dans cette étude, d'une part d'évaluer les différents termes négligés habituellement dans le calcul des susceptibilités magnétiques des molécules aromatiques par la méthode de LONDON, d'autre part, afin d'obtenir des résultats "non empiriques" indépendants des paramètres déjà cités, de calculer les mêmes propriétés de ces molécules par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées.

Après avoir développé les expressions théoriques de ces grandeurs pour les deux méthodes indiquées, nous étudierons les résultats numériques obtenus.

I - LA METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES (L.C.A.O.)

A. RAPPEL SUR LA METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES (L.C.A.O.) EN L'ABSENCE DE CHAMP.

Dans cette méthode, on suppose que l'on peut séparer le système des électrons π de celui des électrons σ et on admet que l'opérateur hamiltonien correspondant aux n électrons π de la molécule peut se décomposer en une somme d'hamiltoniens effectifs mono-électroniques soit :

$$\mathcal{H}(\pi) = \sum_{\nu=1}^{n} \mathcal{H}(\nu) \qquad \text{II-1}$$

Dans cette hypothèse, on montre que la fonction d'onde ψ des électrons π se met sous la forme d'un produit de fonctions d'ondes monoélectroniques (ou orbitales moléculaires),

$$\psi = \prod_{a=1}^{n} \Phi_a \qquad \text{II-2}$$

et que l'énergie des électrons π de la molécule est égale à la somme des énergies des orbitales moléculaires occupées conformément au

au principe de PAULI[1].

$$E = \sum_{occ.} n_a E_a \qquad \text{II-3}$$

n_a est le nombre d'électrons occupant l'orbitale Φ_a

HUCKEL utilise des orbitales moléculaires approchées, formées par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques $(2p_z)$ φ_k (L.C.A.O.) des différents atomes de carbone de la molécule.

$$\Phi = \sum_{k=1}^{n} c_k \varphi_k \qquad \text{II-4}$$

Les coefficients des orbitales atomiques c_k et les énergies correspondantes sont déterminés en utilisant la méthode des variations, c'est-à-dire en minimisant l'expression :

$$E = \frac{\int \Phi^* \mathcal{H}(\nu)\ \Phi\ d\tau}{\int \Phi^*\ \Phi\ d\tau} \qquad \text{II-5}$$

dans laquelle $\mathcal{H}(\nu)$ est un des opérateurs monoélectroniques.

On est alors conduit au système d'équations linéaires et homogènes :

$$\sum_{k=1}^{n} c_k (\mathcal{H}_{kl} - E\mathcal{S}_{kl}) = 0 \qquad \text{II-6}$$

avec :

$$\mathcal{H}_{kl} = \int \varphi_k^* \mathcal{H} \varphi_l\ d\tau \qquad \text{et} \qquad \mathcal{S}_{kl} = \int \varphi_k^* \varphi_l\ d\tau$$

Ce système d'équations ne possède de solution convenable que

---

(1) Pour satisfaire au principe de PAULI, il est nécessaire de prendre pour fonction d'onde non pas un produit simple d'orbitales moléculaires, mais un produit antisymétrisé sous la forme d'un déterminant de SLATER. En réalité, quand on n'utilise que des opérateurs monoélectroniques, les deux fonctions d'onde conduisent au même résultat.

si le déterminant suivant est nul

$$|\mathcal{H}_{kl} - E\mathcal{S}_{kl}| = 0 \qquad \text{II-7}$$

L'équation précédente, appelée équation séculaire, n'est satisfaite que pour certaines valeurs E_a de E, à partir desquelles on peut déterminer les coefficients $c_{a,k}$ et les orbitales moléculaires Φ_a correspondantes.

On peut montrer que les coefficients $c_{a,k}$ ne sont déterminés qu'à un coefficient près pour les niveaux non dégénérés. On lève cette indétermination en normalisant les orbitales moléculaires, ce qui introduit la relation :

$$\Phi_a^* \Phi_a \, d\tau = \sum_{k=1}^{n} c_{a,k}^* \, c_{a,k} + \sum_{k=1}^{n} \sum_{l=1}^{n} c_{a,k}^* \, c_{a,l} \, \mathcal{S}_{kl} = 1 \qquad \text{II-8}$$

Dans le cas des niveaux dégénérés, il existe des indéterminations supplémentaires et on choisit parmi les solutions possibles des orbitales moléculaires orthogonales.

Le calcul des intégrales $\mathcal{S}_{kl}$ (appelées intégrales de recouvrement) ne présente pas de difficulté (nous avons utilisé pour orbitales atomiques les orbitales de SLATER) :

$$\varphi_{2p_z} = \sqrt{\frac{(Z/a_o)^5}{32\pi}} \; e^{-\frac{Zr}{2a_o}} \; r \cos\theta \qquad \text{II-9}$$

avec $Z = 3{,}18$ et $a_o = 0{,}529\,173 . 10^{-8}$ cm

La détermination des intégrales $\mathcal{H}_{kl}$ (appelées intégrales de COULOMB, si $k = 1$, et intégrales de résonance, si $k \neq 1$) est plus délicate, $\mathcal{H}(\nu)$ n'étant pas connu ; on se contente de les remplacer par

des paramètres empiriques α_k ou β_{kl} caractérisant chaque atome k et chaque liaison kl.

L'approximation la plus simple est celle de HÜCKEL. Elle consiste à remplacer toutes les intégrales de COULOMB par le même paramètre α et toutes les intégrales de résonance entre atomes liés par un même paramètre β, les autres étant prises égales à zéro. De plus, toutes les intégrales de recouvrement $\mathcal{S}_{kl}$ ($k \neq 1$) sont supposées nulles. Les énergies E_a peuvent alors être calculées facilement ; elles correspondent, au signe près, aux valeurs propres de la matrice $[\mathcal{H}_{kl}]$.

Malgré ces importantes approximations, cette méthode, qui a été utilisée, conduit à des résultats relativement satisfaisants.

Une "meilleure" approximation est due à WHELAND (10). Elle consiste à supposer que les intégrales de recouvrement et de résonance sont proportionnelles. On peut alors introduire facilement les recouvrements entre atomes voisins et même les intégrales de recouvrement et de résonance entre tous couples d'atomes de la molécule.

B. INTRODUCTION DU CHAMP MAGNETIQUE - LA METHODE DE LONDON ET SES APPROXIMATIONS.

En présence d'un champ magnétique, les expressions précédentes restent valables à la condition de modifier chaque terme de façon à tenir compte de ce champ.

Nous envisagerons successivement les expressions :

- de l'opérateur hamiltonien
- des orbitales atomiques
- des éléments de matrices

avant de déterminer l'énergie approchée du système π et les orbitales moléculaires correspondantes.

1°) Opérateur hamiltonien

On décompose toujours l'opérateur hamiltonien du système $\mathcal{H}(\pi)$ en une somme d'opérateurs monoélectroniques effectifs. Mais, en présence de champ, l'opérateur correspondant à l'énergie cinétique est modifié, l'opérateur associé à l'impulsion $\vec{p}$ d'un électron devant être remplacé par l'opérateur correspondant à la quantité $(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A})$ (e : charge de l'électron, c : vitesse de la lumière). $\vec{A}$ est le potentiel vecteur, dont dérive le champ magnétique, au point de coordonnées x, y, z caractérisant la position de l'électron. Pour la clarté de l'exposé, sa définition et ses propriétés ont été reportées en appendice (appendice I).

Nous prendrons, comme on le fait généralement, le potentiel vecteur $\vec{A}$ sous la forme :

$$\vec{A} = 1/2\ \vec{H} \wedge \vec{r} \qquad \text{II-10}$$

Il demeure toutefois une indétermination quant à la position de l'origine des coordonnées, la position de cette origine devant, naturellement, être sans influence sur les propriétés calculées. Afin d'éliminer toute ambiguité, nous préciserons toujours l'origine des coordonnées, si l'origine est en un point quelconque o, nous écrirons :

$$\vec{A}_o = 1/2\ \vec{H} \wedge \vec{r}_o \qquad \text{et} \qquad \mathcal{H}^o(\nu,H) \qquad \text{II-11}$$

L'opérateur hamiltonien monoélectronique devient :

$$\mathcal{H}^o(\nu,H) = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{\vec{\nabla}}{i} - \frac{e}{hc}\vec{A}_o\right)^2 + V_{eff} \qquad \text{II-12}$$

(V_{eff} est un potentiel dit "effectif" représentant en moyenne les interactions des électrons avec les autres particules du système et permettant la décomposition de l'opérateur hamiltonien moléculaire en une somme d'opérateurs monoélectroniques) soit en développant :

$$\mathcal{H}^{o}(\nu,H) = \frac{\hbar^2}{2m}\left[-|\vec{\nabla}|^2 - \frac{e}{i\hbar c}(\vec{\nabla}\cdot\vec{A}_o + \vec{A}_o\cdot\vec{\nabla}) + \frac{e}{\hbar^2 c^2}|\vec{A}_o|^2\right] + V_{eff} \qquad \text{II-13}$$

Or, l'action de l'opérateur $\vec{\nabla}\cdot\vec{A}_o$ sur une fonction φ quelconque s'écrit :

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{A}_o\,\varphi = \varphi\ \mathrm{div}\ \vec{A}_o + \vec{A}_o\cdot\vec{\nabla}\,\varphi \quad \text{avec } \mathrm{div}\ \vec{A}_o = 0$$

Il vient alors :

$$\mathcal{H}^{o}(\nu,H) = -\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{\nabla}|^2 - \frac{e\hbar}{imc}\vec{A}_o\cdot\vec{\nabla} + \frac{e^2}{2mc^2}|\vec{A}_o|^2 + V_{eff} \qquad \text{II-14}$$

2°) Orbitales atomiques

En l'absence de champ magnétique, nous supposerons que l'orbitale atomique φ_k de SLATER est une fonction propre de l'opérateur $\mathcal{H}_k$ correspondant à l'électron $2p^{\pi}$ de l'atome k,

$$\mathcal{H}_k\,\varphi_k = E_k\,\varphi_k \qquad \text{II-15}$$

En présence de champ magnétique, l'orbitale atomique est une fonction du champ magnétique dont l'expression dépend de l'origine des coordonnées.

Si l'origine des coordonnées est prise au centre de l'atome k, l'orbitale s'écrira $\varphi_k^k(H)$ et l'équation de SCHRÖEDINGER :

$$\mathcal{H}_k^k(H)\,\varphi_k^k(H) = E_k^k(H)\,\varphi_k^k(H) \qquad (1) \qquad \text{II-16}$$

Supposons maintenant que l'origine des coordonnées soit prise

(1) Voir note au bas de la page suivante.

en un point quelconque o distinct de k, l'opérateur hamiltonien et la fonction d'onde prennent alors une forme différente $\mathcal{H}_k^o(H)$ et $\varphi_k^o(H)$ et l'on peut écrire :

$$\mathcal{H}_k^o(H)\,\varphi_k^o(H) = E_k^o(H)\,\varphi_k^o(H) \qquad \text{II-17}$$

On montre (appendice II) que, si $\varphi_k^k(H)$ est solution de II-16, une orbitale $\varphi_k^o(H)$ de la forme :

$$\varphi_k^o(H) = \varphi_k^k(H)\, e^{\frac{ie}{\hbar c}\overrightarrow{A}_{ok}\cdot\vec{r}} \qquad \text{II-18}$$

est solution de II-17 et que $E_k^k = E_k^o$.

($\vec{r}$ est le rayon vecteur caractérisant la position de l'électron, $\vec{A}_{ok}$ le potentiel vecteur au point k, l'origine des coordonnées étant en o).

On montre également dans l'appendice II que, si $\varphi_k^k(H)$ n'est qu'une fonction approchée, l'énergie moyenne approchée, que l'on peut en déduire, ne dépend pas de l'origine des coordonnées. En effet :

$$E_k(H) = \int \varphi_k^k(H)^*\,\mathcal{H}_k^k(H)\,\varphi_k^k(H)\,d\tau = \int \varphi_k^o(H)^*\,\mathcal{H}_k^o(H)\,\varphi_k^o(H)\,d\tau \qquad \text{II-19}$$

Pour des raisons de symétrie, il est préférable de chercher une solution approchée $\varphi_k^k(H)$ de l'équation II-16, on passera ensuite facilement à la solution approchée de l'équation II-17 en utilisant la formule de transformation II-18.

Dans le cas des systèmes très simples (atomes hydrogénoïdes) ANDRIEUX (22) a montré que l'on pouvait obtenir une solution rigoureuse de ce problème.

---

(1) Dans le cas de l'opérateur hamiltonien monoélectronique des différents atomes et des orbitales atomiques correspondantes, l'indice inférieur caractérise l'atome et l'indice supérieur l'origine des coordonnées.

Nous nous contenterons, ici, de fonctions d'onde approchées obtenues en utilisant la méthode des variations.

Nous avons pris des fonctions de variations de la forme :

$$\varphi_k^k (H) = N_{//}(H)\, \varphi_k\, (1 + a_{//} |A_k|^2 + \ldots) \qquad \text{II-20}$$

lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe de révolution de l'orbitale 2p de SLATER φ_k, et :

$$\varphi_k^k (H) = N_{\perp}(H)\, \varphi_k\, (1 + i\, b\, v\, w\, H_u + a_{\perp} |A_k|^2 + \ldots) \qquad \text{II-20}$$

($N_{\perp}$ et $N_{//}$ sont des coefficients de normalisation, $a_{//}$, $a_{\perp}$ et b des paramètres variationnels)
lorsque le champ est dans la direction u perpendiculaire à l'axe de révolution.

On peut faire, au sujet de la forme des fonctions de variations choisies, les remarques suivantes :

a) lorsque le champ est dirigé suivant oz, la nullité de l'expression $\vec{A} . \overrightarrow{\nabla} \varphi_k$ montre qu'il n'est pas nécessaire d'introduire de terme en H dans le développement de la fonction d'onde. Par contre, ce n'est plus le cas lorsque le champ est dans une autre direction. Nous avons alors adopté une fonction de variations analogue à celle proposée par TILLIEU (23) pour l'étude du diamagnétisme des liaisons diatomiques, le calcul variationnel lié à ce terme est tout à fait comparable à celui de ces auteurs.

b) la forme des termes en H^2 a été suggérée par l'expression de l'opérateur de perturbation en H^2.

L'application de la méthode des variations conduit alors aux orbitales atomiques normalisées suivantes pour une orbitale

2pz, lorsque le champ est dirigé respectivement suivant les trois directions ox, oy, oz :

$$\left.\begin{aligned}
\varphi_k^k(H_z) &= \varphi_k\left(1 + \frac{a_o}{mc^2Z^2}\left(\frac{15a_o^2}{Z^2} - \frac{5}{4}r^2\sin^2\theta\right)H_z^2\right)\\
\varphi_k^k(H_x) &= \varphi_k\left(1 - \frac{i\pi e}{2hc}r^2\cos\theta\sin\theta\sin\varphi H_x\right.\\
&\qquad \left. + \frac{a_o}{mc^2Z^2}\left(\frac{63}{2}\frac{a_o^2}{Z^2} - \frac{3}{2}r^2(\cos^2\theta + \sin^2\theta\sin^2\varphi)\right)H_x^2\right)\\
\varphi_k^k(H_y) &= \varphi_k\left(1 + \frac{i\pi e}{2hc}r^2\cos\theta\sin\theta\cos\varphi H_y\right.\\
&\qquad \left. + \frac{a_o}{mc^2Z^2}\left(\frac{63}{2}\frac{a_o^2}{Z^2} - \frac{3}{2}r^2(\cos^2\theta + \sin^2\theta\cos^2\varphi)\right)H_y^2\right)
\end{aligned}\right\} \text{II-21}$$

Pour simplifier l'écriture, nous utiliserons par la suite les notations suivantes :

$$\varphi_k^k(H) = \varphi_k(1 + P_k) \text{ avec } P_k = P_k^{(1)}H + P_k^{(2)}H^2 + \ldots \qquad \text{II-22}$$

3°) Eléments de matrice

Ils sont de la forme :

$$\mathcal{H}_{kl}(H) = \int \varphi_k^{o*}(H)\,\mathcal{H}^o(H)\,\varphi_l^o(H)\,d\tau$$

$$\text{et } \mathcal{S}_{kl}(H) = \int \varphi_k^{o*}(H)\,\varphi_l^o(H)\,d\tau \qquad \text{II-23}$$

Nous pouvons écrire l'opérateur hamiltonien sous la forme :

$$\mathcal{H}^o(H) = \mathcal{H}_l^o(H) + (V_{eff} - V_l)$$

en mettant en évidence l'opérateur hamiltonien $\mathcal{H}_l^o(H)$ caractérisant

l'orbitale 2p de l'atome 1 en présence de champ magnétique, V_1 étant la part de la fonction potentielle provenant de l'atome 1.

Or, nous venons de voir :

- qu'une orbitale propre ou approchée s'écrit :

$$\varphi_i^o (H) = e^{\frac{ie}{\hbar c} \vec{A}_{o1} \cdot \vec{r}} \varphi_i^i (H)$$

l'origine des coordonnées étant un point o quelconque non nécessairement confondu avec le centre de l'atome 1.

- que l'on a la relation (transformation de jauge)

$$\mathcal{H}_i^o (H) \varphi_i^o (H) = e^{\frac{ie}{\hbar c} \vec{A}_{o1} \cdot \vec{r}} \mathcal{H}_i^1 (H) \varphi_i^1 (H) \qquad \text{II-24}$$

- que la fonction $\varphi_i^1 (H)$, orbitale de l'atome 1 en présence de champ quand l'origine est prise en 1, est de la forme $\varphi_1^1 (H) = \varphi_1 (1 + P_1)$.

a) Si nous supposons que $\varphi_1^1 (H)$ est fonction propre de $\mathcal{H}_1^1 (H)$, nous avons la relation :

$$\mathcal{H}_i^1 (H) \varphi_i^1 (H) = (E_1 - \frac{1}{2} \chi_1 H^2) \varphi_i^1 (H) \qquad \text{II-25}$$

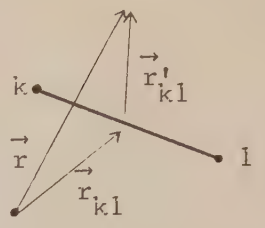
mettant en évidence la susceptibilité magnétique χ_1 de l'orbitale $\varphi_1 (H)$. Celle-ci peut être déterminée par la méthode des perturbations ou par la méthode des variations. (Nous avons utilisé la méthode variationnelle de GUY et TILLIEU (23)).

En tenant compte des relations précédentes, l'expression de $\mathcal{H}_{k1} (H)$ (II-23) devient :

$$\mathcal{H}_{k1}(H) = \int e^{\frac{ie}{\hbar c} (\vec{A}_{o1} - \vec{A}_{ok}) \cdot \vec{r}} \varphi_k^* (1 + P_k^*)(E_1 - \frac{1}{2} \chi_1 H^2 + V_{eff} - V_1) \varphi_1 (1 + P_1) \, d\tau \qquad \text{II-26}$$

Le vecteur $\vec{r}$ d'origine o caractérisant un point de l'espace, peut être pris sous la forme :

$$\vec{r} = \vec{r}_{kl} + \vec{r}'_{kl}$$



où $\vec{r}_{kl}$ est le vecteur d'origine o ayant pour extrémité le milieu de la liaison kl et $\vec{r}'_{kl}$ le vecteur ayant pour origine le point précédent et pour extrémité le point de l'espace considéré.

L'exponentielle s'écrit alors :

$$e^{\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{ol} - \vec{A}_{ok}).\vec{r}} = e^{\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{ol} - \vec{A}_{ok}).(\vec{r}_{kl} + \vec{r}'_{kl})} = e^{\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{ol} - \vec{A}_{ok}).\vec{r}_{kl}} \cdot e^{\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{ol} - \vec{A}_{ok}).\vec{r}'_{kl}} \qquad \text{II-27}$$

La première exponentielle est une constante et peut être mise en facteur devant l'intégrale de $\mathcal{H}_{kl}(H)$, la seconde peut être développée en série car son argument reste petit dans la région où l'intégrant a une valeur notable.

Nous écrivons alors :

$$\mathcal{H}_{kl}(H) = e^{\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{ol} - \vec{A}_{ok}).\vec{r}_{kl}} \int \left(1 + \frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{ol} - \vec{A}_{ok}).\vec{r}'_{kl} - \frac{e^2}{2\hbar^2 c^2}\left((\vec{A}_{ol} - \vec{A}_{ok}).\vec{r}'_{kl}\right)^2 + \ldots\right) \varphi_k^*(1+P_k^*)(E_l - \tfrac{1}{2}\chi_l H^2 + V_{eff} - V_l)\varphi_l(1+P_l)\,d\tau$$

II-28

Si on se limite dans les développements aux termes en H^2, $\mathcal{H}_{kl}(H)$ prend l'expression détaillée en page suivante.

Le terme noté 1 bis conduit à des intégrales nulles par raison de symétries comme l'a montré HOARAU (18).

$$\mathcal{H}_{kl}(H) = e^{\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{ol} - \vec{A}_{ok})\cdot\vec{r}_{kl}} \int \varphi_k^* (E_l + V_{eff} - V_l)\varphi_l \, d\tau \qquad (1)$$

$$+ \frac{ie}{\hbar c}\int (\vec{A}_{ol} - \vec{A}_{ok})\cdot\vec{r}'_{kl} \; \varphi_k^* (E_l + V_{eff} - V_l)\varphi_l \, d\tau \qquad (1 \text{ bis})$$

$$- \frac{e^2}{2\hbar^2 c^2}\int \left((\vec{A}_{ol} - \vec{A}_{ok})\cdot\vec{r}'_{kl}\right)^2 \varphi_k^* (E_l + V_{eff} - V_l)\varphi_l \, d\tau \qquad (2)$$

II-29

$$+ \frac{ie}{\hbar c}\int (\vec{A}_{ol} - \vec{A}_{ok})\cdot\vec{r}'_{kl} \; \varphi_k^* (E_l + V_{eff} - V_l)(P_k^{(1)*} + P_l^{(1)})\varphi_l \, d\tau \qquad (2 \text{ bis})$$

$$+ \int \varphi_k^* (E_l + V_{eff} - V_l)(P_k^{(2)*} + P_k^{(1)*} P_l^{(1)} + P_l^{(2)})\varphi_l \, d\tau \qquad (3)$$

$$- \frac{1}{2}\chi_l H^2 \int \varphi_k^* \varphi_l \, d\tau \qquad (4)$$

Si le champ H est dans le plan moléculaire, on montre que les intégrales (2) et (2 bis) sont opposées et s'éliminent mutuellement.

Les termes faisant intervenir $P_k^{(1)}$ et $P_l^{(1)}$ sont évidemment nuls quand le champ magnétique est perpendiculaire au plan moléculaire.

L'expression de l'intégrale $\mathcal{S}_{kl}(H)$ s'obtient de manière analogue sans difficulté :

$$\mathcal{S}_{kl}(H) = e^{\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{ol} - \vec{A}_{ok})\cdot\vec{r}_{kl}} \int \varphi_k^* \varphi_l \, d\tau \qquad (1)$$

$$- \frac{e^2}{2\hbar^2 c^2}\int \left((\vec{A}_{ol} - \vec{A}_{ok})\cdot\vec{r}'_{kl}\right)^2 \varphi_k^* \varphi_l \, d\tau \qquad (2)$$

II-30

$$+ \frac{ie}{\hbar c}\int (\vec{A}_{ol} - \vec{A}_{ok})\cdot\vec{r}'_{kl} \; \varphi_k^* (P_k^{(1)*} + P_l^{(1)})\varphi_l \, d\tau \qquad (2 \text{ bis})$$

$$+ \int \varphi_k^* (P_k^{(2)*} + P_k^{(1)*} P_l^{(1)} + P_l^{(2)})\varphi_l \, d\tau \qquad (3)$$

Dans le cas où k = l, ces expressions deviennent :

$$\mathcal{H}_{ll}(H) = \int \varphi_l^*(E_l + V_{eff} - V_l)\varphi_l \, d\tau + \int \varphi_k^*(E_l + V_{eff} - V_l)\varphi_l (2P_l^{(2)} + P_l^{(1)*} P_l^{(1)}) d\tau - \frac{1}{2} \chi_l H^2 \qquad \text{II-31}$$

et $\delta_{ll}(H) = 1$ normalisation de l'orbitale atomique $\varphi_l(H)$.

Evaluation des différentes intégrales

Seules les intégrales de recouvrement $\delta_{kl}(H)$ sont calculables directement en utilisant les orbitales de SLATER.

Les intégrales de résonance ont été déterminées en utilisant certaines approximations.

Le détail des calculs est reporté dans l'appendice III.

Remarquons tout d'abord que la première intégrale de l'expression de $\mathcal{H}_{kl}(H)$ n'est autre que l'intégrale de résonance en l'absence de champ. En effet :

$$\int \varphi_k^*(E_l + V_{eff} - V_l)\varphi_l d\tau = \int \varphi_k^*(\mathcal{H}_l + V_{eff} - V_l)\varphi_l d\tau = \int \varphi_k^* \mathcal{H} \varphi_l \, d\tau = \mathcal{H}_{kl} \qquad \text{II-32}$$

Pour les autres intégrales à évaluer, nous avons admis les relations de proportionnalité suivantes :

$$\frac{\int [(\vec{A}_{ol} - \vec{A}_{ok}).\vec{r}'_{kl}]^2 \varphi_k^*(E_l + V_{eff} - V_l)\varphi_l d\tau}{\int \varphi_k^*(E_l + V_{eff} - V_l)\varphi_l \, d\tau} = \frac{\int [(\vec{A}_{ol} - \vec{A}_{ok}).\vec{r}'_{kl}]^2 \varphi_k^* \varphi_l \, d\tau}{\int \varphi_k^* \varphi_l \, d\tau}$$

$$\frac{\int \varphi_k^*(E + V_{eff} - V_l)(P_k^{(2)*} + P_k^{(1)*} P_l^{(1)} + P_l^{(2)})\varphi_l d\tau}{\int \varphi_k^*(E_l + V_{eff} - V_l)\varphi_l \, d\tau} = \frac{\int \varphi_k^*(P_k^{(2)*} + P_k^{(1)*} P_l^{(1)} + P_l^{(2)})\varphi_l \, d\tau}{\int \varphi_k^* \varphi_l \, d\tau} \qquad \text{II-33}$$

(Ces approximations reviennent à supposer que l'on peut remplacer $(V_{eff} - V_l)$ par un potentiel moyen constant).

En utilisant les approximations précédentes, lorsque $k = l$, l'élément de matrice $\mathcal{H}_{ll}$ devient :

$$\mathcal{H}_{ll}(H) = \mathcal{H}_{ll} - \frac{1}{2} \chi_l H^2 \qquad \text{II-34}$$

La susceptibilité atomique χ_l est formée de deux termes distincts : le terme diamagnétique de LANGEVIN et le terme paramagnétique dit "de haute fréquence".

$$\chi_l = \chi^{(L)} + \chi^{(P)} \qquad \text{II-35}$$

Le terme de LANGEVIN est égal à :

$$\chi^{(L)} = - \frac{e^2}{4mc^2} \int \varphi_l^* (x^2 + y^2) \varphi_l \, d\tau \qquad \text{II-36}$$

Pour déterminer le terme paramagnétique, nous avons utilisé l'expression donnée par TILLIEU (23) dans le cas d'une orbitale de révolution a un électron. Dans un plan perpendiculaire à cet axe il s'écrit :

$$\chi^{(P)} = \frac{e^2}{4mc^2} \frac{(\int \varphi_l^* (z^2 - x^2) \varphi_l \, d\tau)^2}{\int \varphi_l^* (x^2 + z^2) \varphi_l \, d\tau} \qquad \text{II-37}$$

En outre, les intégrales $\mathcal{H}_{kl}$, en l'absence de champ, correspondant à des atomes k et l plus ou moins éloignés ont été déterminés en supposant qu'elles étaient proportionnelles aux intégrales de recouvrement $\mathcal{S}_{kl}$ correspondantes (approximation de WHELAND (10) et BROOKS (9)).

En définitive, toutes les intégrales $\mathcal{H}_{kl}(H)$ avec $k \neq l$ pourront ainsi être exprimées en fonction du paramètre β égal à l'intégrale de résonance $\mathcal{H}_{kl}$ entre deux atomes k et l situés à

1,40 Å de distance en l'absence de champ.

$$\mathcal{H}_{ki\ 1,40\ \text{Å}} = \beta \qquad \text{II-38}$$

Les énergies sont alors proportionnelles au paramètre $\gamma = \beta - \alpha\delta$

α étant l'intégrale de COULOMB d'un atome

δ étant l'intégrale de recouvrement entre deux atomes distants de 1,40 Å

b) $\varphi_i^i(H)$ n'est pas fonction propre de $\mathcal{H}_i^i(H)$

Nous supposons, comme précédemment, que, en l'absence de champ, φ_i est fonction propre de $\mathcal{H}_i$ mais que la relation :

$$\mathcal{H}_i(H)\ \varphi_i^i(H) = (E_i - \frac{1}{2}\chi_i H^2)\ \varphi_i^i(H)$$

n'est plus vérifiée pour les termes dépendant du champ magnétique. On devra alors calculer l'intégrale sans utiliser la simplification liée à l'expression précédente. On a, en se limitant aux termes en H^2 :

$$\mathcal{H}_1(H)\varphi_1^1(H) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{\nabla}|^2 + V_1 - \frac{e\hbar}{imc}\vec{A}_1\cdot\vec{v} + \frac{e^2}{2mc^2}|\vec{A}_1|^2\right)\varphi_1(1 + P_1^{(1)} + P_1^{(2)})$$
$$= E_1\varphi_1 + \left(-\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{\nabla}|^2 + V_1\right)\varphi_1(P_1^{(1)} + P_1^{(2)}) - \frac{e\hbar}{imc}\vec{A}_1\cdot\vec{v}\,\varphi_1 + \frac{e^2}{2mc^2}|\vec{A}_1|^2\varphi_1 \qquad \text{II-39}$$

Soit, en développant le second terme :

$$\mathcal{H}_1(H)\varphi_1^1(H) = E_1\varphi_1 + (P_1^{(1)} + P_1^{(2)})E_1\varphi_1 - \frac{\hbar^2}{m}\vec{\nabla}\varphi_1\cdot\vec{\nabla}P_1^{(2)} - \frac{\hbar^2}{m}\vec{\nabla}\varphi_1\cdot\vec{\nabla}P_1^{(1)} - \frac{\hbar^2}{2m}\varphi_1|\vec{\nabla}|^2 P_1^{(1)}$$
$$- \frac{\hbar^2}{2m}\varphi_1|\nabla|^2 P_1^{(2)} - \frac{e\hbar}{imc}\vec{A}_1\cdot\vec{\nabla}\varphi_1 - \frac{e\hbar}{imc}\vec{A}_1\cdot\vec{\nabla}(P_1^{(1)}\varphi_1) + \frac{e^2}{2mc^2}|\vec{A}_1|^2\varphi_1 \qquad \text{II-40}$$

Finalement, en exprimant $\mathcal{H}_{ki}(H)$ aux termes en H^3 près dans cette hypothèse, il apparaît que le dernier terme de l'ex-

pression si $\varphi_i^1(H)$ est fonction propre ($-\frac{1}{2}\chi_i H^2 \int \varphi_k^* \varphi_i \, d\tau$) doit être remplacé par :

$$-\frac{\hbar^2}{m}\int\varphi_k^*\vec{\nabla}\varphi_1\cdot\vec{\nabla}P_1^{(2)}d\tau - \frac{\hbar^2}{2m}\int\varphi_k^*\varphi_1|\vec{\nabla}|^2 P_1^{(2)}d\tau + \frac{e^2}{2mc^2}\int\varphi_k^*|\vec{A}_1|^2\varphi_1 d\tau \qquad (a)$$

$$-\frac{e\hbar}{imc}\int\varphi_k^*\vec{A}_1\cdot\vec{\nabla}(P_1^{(1)}\varphi_1)d\tau - \frac{\hbar^2}{m}\int\varphi_k^* P_k^{(1)*}\vec{\nabla}\varphi_1\cdot\vec{\nabla}P_1^{(1)}d\tau - \frac{e\hbar}{imc}\int\varphi_k^* P_k^{(1)*}\vec{A}_1\cdot\vec{\nabla}\varphi_1 d\tau \qquad (b) \qquad \text{II-41}$$

$$-\frac{\hbar^2}{m}\int\varphi_k^*\vec{\nabla}\varphi_1\cdot\vec{\nabla}P_1^{(1)}d\tau - \frac{\hbar^2}{2m}\int\varphi_k^* P_k^{(1)*}\varphi_1|\vec{\nabla}|^2 P_1^{(1)}d\tau - \frac{\hbar^2}{2m}\int\varphi_k^*\varphi_1|\vec{\nabla}|^2 P_1^{(1)}d\tau$$

$$-\frac{e\hbar}{imc}\int\varphi_k^*\vec{A}_1\cdot\vec{\nabla}\varphi_1 d\tau$$

On montre que les quatre dernières intégrales sont toujours nulles pour des orbitales atomiques $2p\pi$. Les expressions des autres intégrales et leurs valeurs numériques sont encore ici différentes suivant la direction du champ (les expressions de P_i et de $\vec{A}_i$ variant avec celle-ci : voir appendice III).

Nous distinguons, dans la formule II-41, deux parties parmi les intégrales non nulles, l'une notée (a) (première ligne) et l'autre notée (b) (seconde ligne) qui correspondent respectivement aux contributions aux éléments de matrice des divers termes en H^2 et en H issus de l'opérateur hamiltonien et de l'orbitale atomique approchée. Elles sont respectivement comparables aux contributions notées (L) et (P) (terme de LANGEVIN diamagnétique et terme paramagnétique) définies par les formules II-35, II-36 et II-37.

L'intégrale $\mathcal{H}_{kk}(H)$ est modifiée d'une manière analogue, alors que l'intégrale de recouvrement $\mathcal{S}_{ki}(H)$ garde la même expression que dans la première hypothèse.

Dans l'appendice III, nous donnons les expressions des éléments de matrice précédents, obtenus quand le champ prend les trois directions :

- oz perpendiculaire au plan moléculaire $\mathcal{H}_{kl}(H_z)$ et $\mathcal{S}_{kl}(H_z)$
- ox suivant l'axe de la liaison k-l $\mathcal{H}_{kl}(H_x)$
- oy perpendiculaire à la liaison et dans le plan moléculaire $\mathcal{H}_{kl}(H_y)$.

La direction perpendiculaire au plan moléculaire est une direction principale pour toutes les liaisons ; lorsque le champ est placé dans cette direction, les éléments de matrice sont alors :

$$\mathcal{H}_{kl}(H) \text{ et } \mathcal{S}_{kl}(H)$$

Au contraire, lorsque le champ est parallèle au plan moléculaire, sa direction ne peut pas être une direction propre pour toutes les liaisons. Les éléments de matrice dépendront alors de l'orientation des liaisons par rapport au champ. On montre facilement que, dans ce cas où il ne subsiste que des termes en H^2, les éléments de matrice d'une liaison kl, faisant un angle α avec le champ, sont donnés par les expressions :

$$\mathcal{H}_{kl}(H) = \mathcal{H}_{kl}(H_x)\cos^2\alpha + \mathcal{H}_{kl}(H_y)\sin^2\alpha$$
$$\mathcal{S}_{kl}(H) = \mathcal{S}_{kl}(H_x)\cos^2\alpha + \mathcal{S}_{kl}(H_y)\sin^2\alpha \qquad \text{II-42}$$

4°) Résolution du système d'équations linéaires

Les divers éléments du système d'équations linéaires et homogènes, analogue à celui de HÜCKEL, étant connus, il ne reste plus

qu'à chercher ses solutions.

$$\sum_{k=1}^{n} c_k^*(H) \left| \mathcal{H}_{kl}(H) - E(H)\, \mathcal{S}_{kl}(H) \right| = 0 \qquad \text{II-43}$$

La détermination des coefficients $c_k(H)$ caractérisant les orbitales moléculaires nécessite, en outre, la condition de normalisation :

$$\int \Phi^*(H)\Phi(H)d\tau = \sum_{k=1}^{n} c_k^*(H)\, c_k(H) + \sum_{k=1}^{n} \sum_{l \neq k}^{n} c_k^*(H)\, c_l(H)\, \mathcal{S}_{kl}(H) = 1 \qquad \text{II-44}$$

La forme obtenue précédemment pour les intégrales $\mathcal{H}_{kl}(H)$ et $\mathcal{S}_{kl}(H)$ permet de les développer en fonction des puissances croissantes de H

$$\mathcal{H}_{kl}(H) = \mathcal{H}_{kl} + \mathcal{H}_{kl}^{(1)} H + \mathcal{H}_{kl}^{(2)} H^2 + \ldots$$

$$\mathcal{S}_{kl}(H) = \mathcal{S}_{kl} + \mathcal{S}_{kl}^{(1)} H + \mathcal{S}_{kl}^{(2)} H^2 + \ldots \qquad \text{II-45}$$

Comme dans la suite des calculs, il n'est nécessaire de connaître que les développements de E(H) et de $c_k(H)$ jusqu'au terme en H^2 inclus. Nous avons posé :

$$E(H) = E + E^{(1)} H + E^{(2)} H^2 + \ldots$$

$$c_k(H) = c_k + c_k^{(1)} H + c_k^{(2)} H^2 + \ldots \qquad \text{II-46}$$

Le système d'équations précédent et la condition de normalisation conduisent alors à résoudre successivement les systèmes suivants correspondant respectivement aux termes indépendants du champ et proportionnels à H et H^2 :

$$1\begin{cases} \sum_{k=1}^{n} c_k^* \left| \mathcal{H}_{kl} - E \mathcal{S}_{kl} \right| = 0 \\ \sum_{k=1}^{n} c_k^* c_k + \sum_{k=1}^{n} \sum_{l \neq k}^{n} c_k^* c_l \mathcal{S}_{kl} = 1 \end{cases}$$

$$2\begin{cases} \sum_{k=1}^{n} c_k^* \left| \mathcal{H}_{kl}^{(1)} - E \mathcal{S}_{kl}^{(1)} - E^{(1)} \mathcal{S}_{kl} \right| + c_k^{*(1)} \left| \mathcal{H}_{kl} - E \mathcal{S}_{kl} \right| = 0 \\ \sum_{k=1}^{n} (c_k^* c_k^{(1)} + c_k^{*(1)} c_k) + \sum_{k=1}^{n} \sum_{l \neq k}^{n} \left((c_k^* c_l^{(1)} + c_k^{*(1)} c_l) \mathcal{S}_{kl} + c_k^* c_l \mathcal{S}_{kl}^{(1)} \right) = 0 \end{cases} \qquad \text{II-47}$$

$$3\begin{cases} \sum_{k=1}^{n} c_k^* \left| \mathcal{H}_{kl}^{(2)} - E \mathcal{S}_{kl}^{(2)} - E^{(2)} \mathcal{S}_{kl} \right| + c_k^{*(2)} \left| \mathcal{H}_{kl} - E \mathcal{S}_{kl} \right| + c_k^{*(1)} \left| \mathcal{H}_{kl}^{(1)} - E \mathcal{S}_{kl}^{(1)} - E^{(1)} \mathcal{S}_{kl} \right| = 0 \\ \sum_{k=1}^{n} (c_k^* c_k^{(2)} + c_k^{*(2)} c_k + 2 c_k^{*(1)} c_k^{(1)}) + \sum_{k=1}^{n} \sum_{l \neq k}^{n} \left(c_k^* c_l \mathcal{S}_{kl}^{(2)} + (c_k^* c_l^{(2)} + c_k^{*(2)} c_l + c_k^{*(1)} c_l^{(1)}) \mathcal{S}_{kl} + (c_k^* c_l^{(1)} + c_k^{*(1)} c_l) \mathcal{S}_{kl}^{(1)} \right) = 0 \end{cases}$$

Le premier système est celui de la méthode des orbitales moléculaires (L.C.A.O.). Nous n'avons utilisé ces équations que dans le cas de niveaux non dégénérés pour lesquels on a choisi des coefficients c_k réels. (La seule molécule étudiée possédant un niveau dégénéré est la molécule de benzène pour laquelle la symétrie permet de réduire le système d'équations).

Les solutions du second système présentent une indétermination liée au fait que les coefficients des orbitales atomiques d'une orbitale moléculaire peuvent être toutes multipliées par un même facteur de phases $e^{i\alpha}$ en continuant à satisfaire le système (2).

Nous avons alors donné à l'un des coefficients $c_k^{(1)}$ une valeur numérique arbitraire déterminée. Le résultat final de la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées (chapitre suivant) et celui de la méthode des orbitales moléculaires ne sont pas influencés par ce choix, ce que nous avons d'ailleurs vérifié numériquement afin de tester nos programmes de calcul.

Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, que les termes en H^2 de $\mathcal{H}_{kl}(H)$ et $\mathcal{S}_{kl}(H)$ ($\mathcal{H}_{kl}^{(2)}$ et $\mathcal{S}_{kl}^{(2)}$) peuvent être considérés comme formés d'une somme de termes. On peut résoudre séparément le système 3 relatif à chacun de ces termes. L'énergie totale est alors la somme des énergies partielles ainsi obtenues.

L'application de la formule :

$$\chi_{uu} = - \frac{1}{H_u} \left(\frac{\partial E(H)}{\partial H_u}\right)_{H_u \to o}$$

permet de faire correspondre à chacune des contributions énergétiques, provenant des éléments de matrice notés : 1, 2, 3, L, P, a et b (Formules II-29, II-35 et II-41), des contributions aux susceptibilités magnétiques qui seront notées respectivement :

$$\chi^{(1)}, \chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \chi^{(L)}, \chi^{(P)}, \chi^{(a)} \text{ et } \chi^{(b)}$$

Dans ces conditions, si les orbitales atomiques sont considérées comme des fonctions propres des opérateurs atomiques, la contribution des électrons π à la susceptibilité totale s'écrit :

$$\chi = \chi^{(1)} + \chi^{(2)} + \chi^{(3)} + \chi^{(L)} + \chi^{(P)}$$

Dans le cas contraire, on doit avoir :

$$\chi = \chi^{(1)} + \chi^{(2)} + \chi^{(3)} + \chi^{(a)} + \chi^{(b)}$$

Remarque 1 :

Lorsque l'on utilise l'approximation de WHELAND, il est commode d'utiliser l'inconnue auxiliaire $k = \frac{\alpha - E}{\beta - E\mathcal{S}}$.

En présence de champ, cette inconnue se développe comme E(H) suivant les puissances de H et l'on obtient :

$$k(H) = k + k^{(1)} H + k^{(2)} H^2$$

Remarque 2 :

Les éléments $\mathcal{H}_{kl}(H)$ et $\mathcal{S}_{kl}(H)$ étant fonction de la direction du champ (voir appendice III), nous aurons à résoudre 3 systèmes correspondant à chacun des 3 axes principaux de la molécule qui, dans la plupart des cas, sont liés aux symétries de cette molécule. Dans les autres cas, on peut remarquer que la direction perpendiculaire au plan moléculaire est toujours un axe principal et que la somme des susceptibilités suivant deux directions rectangulaires du plan moléculaire est égale à la somme des deux susceptibilités principales dans ce plan.

Remarque 3 :

La détermination des contributions à l'énergie perturbée $E^{(2)}$ peut se faire sans calculer les coefficients $c_k^{(2)}$ et le procédé que nous venons de décrire n'est sans doute pas le plus simple dans le cas considéré. Cependant, la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées nécessite la connaissance de ces coefficients, c'est la raison pour laquelle nous avons adopté cette méthode de résolution qui donne en même temps les énergies et les coefficients des orbitales moléculaires.

II - ETUDE DE LA METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES ANTISYMETRISEES (O.M.A.S.)

La méthode des orbitales moléculaires, exposée au chapitre précédent, n'est pas, d'un point de vue théorique, totalement satisfaisante. On sait, en effet, que l'opérateur hamiltonien monoélectronique effectif n'est pas explicité, ce qui a l'avantage de conduire à des calculs relativement simples mais, par contre, les résultats sont fonction d'un paramètre que l'on ne peut déterminer que par des méthodes empiriques. Notons aussi que les interactions électroniques qui ne sont pas explicitées sont comptées deux fois, étant introduites dans la détermination de tous les niveaux moléculaires monoélectroniques (63).

Au contraire, dans la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées, on utilise l'opérateur hamiltonien total et on tient compte explicitement de la répulsion entre électrons. Cette méthode conduit à des calculs plus longs et plus difficiles que ceux de la méthode précédente ; en particulier, la détermination des intégrales atomiques biélectroniques polycentriques présente quelques difficultés ; mais, par contre, les résultats sont indépendants de tout paramètre empirique.

La méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées a été développée dans l'approximation de GOEPPERT-MAYER et SKLAR par de nombreux auteurs (24)(25). Elle a été adaptée par FUJII et SHIDA (16) au calcul de l'anisotropie magnétique correspondant au terme de LONDON pour la molécule de benzène. ITOH, OHNO et YOSHIZUMI (17) ont cherché à améliorer les résultats de ces auteurs en introduisant une interaction de configuration.

Après avoir rappelé sommairement la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées en l'absence de champ, nous étudierons les modifications apportées par la présence d'un champ magnétique. Nous appliquerons ensuite cette méthode aux calculs des propriétés magnétiques de quelques hydrocarbures aromatiques.

A. LA METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES ANTISYMETRISEES EN L'ABSENCE DE CHAMP MAGNETIQUE

Nous avons supposé précédemment que les électrons σ et π étaient séparables. Nous admettons, pour cette méthode, qu'il en est de même, toutes les grandeurs que nous allons décrire correspondant aux électrons π.

1°) L'opérateur hamiltonien

On peut écrire l'opérateur hamiltonien correspondant aux n électrons π d'une molécule :

$$\mathcal{H}(\pi) = \sum_{\nu=1}^{n} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{\nabla}|_\nu^2 + \sum_{k=1}^{n} V_{\nu k}^{+} \right) + \sum_{\nu=1}^{n} \sum_{\mu \neq \nu}^{n} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \qquad \text{II-48}$$

(μ et ν désignant deux électrons π, k un noyau atomique, $r_{\mu\nu}$ la distance entre deux électrons).

On ne pourra déterminer l'énergie du système que si l'expression $V_{\nu k}^{+}$ est explicitée.

GOEPPER-MAYER et SKLAR proposent les approximations suivantes :

- Le potentiel $V_{\nu k}^{+}$ auquel est soumis l'électron ν peut s'écrire sous la forme de la différence entre le potentiel d'un atome

de carbone neutre $V_{\nu k}$ et celui d'une distribution électronique due à un électron π, alors :

$$V^{+}_{\nu k} = V_{\nu k} - \int \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \varphi_k (\mu)^2 \, d\tau_\mu \qquad \text{II-49}$$

L'opérateur hamiltonien du système π peut s'écrire différemment en faisant apparaître une somme d'opérateurs monoélectroniques $\mathcal{H}_\nu$ et une somme d'opérateurs biélectroniques $\mathcal{H}_{\mu\nu}$, on obtient :

$$\mathcal{H}(\pi) = \sum_{\nu=1}^{n} \mathcal{H}_\nu + \sum_{\nu=1}^{n} \sum_{\mu \neq \nu}^{n} \mathcal{H}_{\mu\nu}$$

avec :

$$\mathcal{H}_\nu = - \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{\nabla}|^2_\nu + V^{+}_{\nu k} + \sum_{1 \neq k}^{n} \left(V_{\nu 1} - \int \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \varphi_1 (\mu)^2 \, d\tau_\mu \right) \qquad \text{II-50}$$

$$\mathcal{H}_{\mu\nu} = \frac{e^2}{r_{\mu\nu}}$$

Dans l'expression de $\mathcal{H}_\nu$ on a mis en évidence l'opérateur hamiltonien correspondant à l'électron π sur l'atome de carbone k : $- \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_\nu + V^{+}_{\nu k}$. Nous supposerons ultérieurement que l'orbitale atomique φ_k est fonction propre de cet opérateur.

2°) La fonction d'onde moléculaire

La méthode consiste à utiliser les orbitales moléculaires de HÜCKEL, mais la présence, dans l'opérateur hamiltonien $\mathcal{H}$, d'opérateurs biélectroniques $\frac{e^2}{r_{\mu\nu}}$ nous oblige à expliciter, dans la fonction d'onde moléculaire, les diverses fonctions de spin des électrons du système. On obtient une fonction :

$$\psi = \prod_{a=1}^{n/2} \Phi_a(2a-1)\,\alpha(2a-1)\,\Phi_a(2a)\,\beta(2a) \qquad \text{II-51}$$

D'après le principe de PAULI, la fonction d'onde moléculaire ψ doit être antisymétrique par rapport à l'échange des électrons. Afin de satisfaire à cette nécessité, on utilise généralement une fonction d'onde représentée par un déterminant de SLATER qui s'écrit :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1)\alpha(1) & \Phi_1(1)\beta(1) & \cdots\cdots & \Phi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \cdots\cdots & \Phi_1(2)\beta(2) & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \Phi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \qquad \text{II-52}$$

une autre notation strictement équivalente de cette fonction d'onde moléculaire pouvant être :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{p} (-1)^p\, P(\psi)$$

dans laquelle P est l'opérateur de permutation, p le nombre de permutations, $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est un coefficient de normalisation.

3°) Energie de la molécule dans son état fondamental

L'énergie approchée de la molécule est donnée par l'expression :

$$E = \int \psi^* \mathcal{H}(\tau)\, \psi\, d\tau \qquad \text{II-53}$$

Cette intégrale se décompose en deux parties, l'une provenant des opérateurs monoélectroniques $\mathcal{H}_\nu$, l'autre des opérateurs biélectroniques $\frac{e^2}{r_{\mu\nu}}$.

Les opérateurs monoélectroniques conduisent à calculer les intégrales d'expression :

$$\varepsilon_a(\nu) = \Phi_a^*(\nu)\ \mathcal{H}_\nu\ \Phi_a(\nu)\ d\tau_\nu \qquad \text{II-54}$$

pour les diverses orbitales moléculaires Φ_a.

Dans le cas des opérateurs biélectroniques, les conditions d'orthogonalité des fonctions de spin des deux électrons simplifient le développement des intégrales. Ces développements peuvent s'exprimer en fonction des intégrales moléculaires γ_{ab} et δ_{ab}.

$$\gamma_{ab} = \iint \Phi_a^*(\nu)\ \Phi_b^*(\mu)\ \mathcal{H}_{\mu\nu}\ \Phi_a(\nu)\ \Phi_b(\mu)\ d\tau_\mu\ d\tau_\nu$$

$$\delta_{ab} = \iint \Phi_a^*(\nu)\ \Phi_b^*(\mu)\ \mathcal{H}_{\mu\nu}\ \Phi_a(\mu)\ \Phi_b(\nu)\ d\tau_\mu\ d\tau_\nu \qquad \text{II-55}$$

Les intégrales δ_{ab} n'interviennent que si les spins des électrons μ et ν sont identiques, ce qui implique $a \neq b$.

L'expression de E devient [1] :

$$E = \sum_{a=1}^{n/2} (2\varepsilon_a + \gamma_{aa}) + \sum_{a=1}^{n/2} \sum_{b>a}^{n/2} (4\gamma_{ab} - 2\delta_{ab}) \qquad \text{II-56}$$

Si on utilise les orbitales moléculaires de HÜCKEL telles qu'elles ont été décrites dans le paragraphe précédent, il est possible de donner des expressions plus détaillées des diverses intégrales moléculaires ε_a, γ_{ab} et δ_{ab}.

Expression de ε_a :

Si nous supposons que $\varphi_k(\nu)$ est une fonction propre de l'opérateur $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_\nu + V_{\nu_k}^+$ appartenant à la valeur propre W_{2p}, l'intégrale moléculaire s'écrit :

---

(1) Un exposé plus détaillé de ce développement est donné par exemple dans la référence 65 au chapitre 10, p. 262.

$$\varepsilon_a = W_{2p} - \sum_{k=1}^{n} c^*_{a,k} \sum_{l=1}^{n} c_{a,l} \sum_{n\neq l} \left\{(kl/nn)-(N/kl)\right\} \qquad \text{II-57}$$

Dans cette expression, (N/kl) est une intégrale de pénétration coulombienne (si k = 1) ou d'échange (si k ≠ 1) à 2 ou 3 centres qui s'écrit :

$$(N/kl) = \int \varphi^*_k(\nu)\ V_{\nu n}\ \varphi_l(\nu)\ d\tau_\nu \qquad \text{II-58}$$

$V_{\nu n}$ étant défini dans l'approximation de GOEPPERT-MAYER et SKLAR (21) (kl/mn) est une intégrale biélectronique

$$(kl/mn) = \int \varphi^*_k(\nu)\ \varphi_l(\nu)\ \frac{e^2}{r_{\mu\nu}}\ \varphi^*_m(\mu)\ \varphi_n(\mu)\ d\tau$$

On distingue : les intégrales coulombiennes (kk/ll), les intégrales d'échange (kl/kl) et les intégrales hybrides (kk/kl).

Expression de γ_{ab} et de δ_{ab} :

On obtient, de façon analogue :

$$\gamma_{ab} = \sum_{k=1}^{n} c^*_{a,k} \sum_{l=1}^{n} c_{a,l} \sum_{m=1}^{n} c^*_{b,m} \sum_{n=1}^{n} c_{b,n} \cdot (kl/mn)$$

$$\delta_{ab} = \sum_{k=1}^{n} c^*_{a,k} \sum_{n=1}^{n} c_{a,n} \sum_{m=1}^{n} c^*_{b,m} \sum_{l=1}^{n} c_{b,l} \cdot (kl/mn) \qquad \text{II-59}$$

4°) Détermination numérique des intégrales atomiques

Nous avons à déterminer des intégrales de nature distincte : intégrales de recouvrement, intégrales biélectroniques à plusieurs centres, intégrales de pénétration. Plus le nombre de centres est important, plus l'intégrale est difficile à calculer.

Les intégrales à un et deux centres sont généralement calculables à l'aide d'expressions analytiques simples, sans

difficultés particulières. Signalons également les méthodes d'intégrations numériques proposées par MAGUSSON et ZAULI (26) et appliquées par MAGNESCO et DELLAPIANE (27). Nous avons utilisé ces diverses méthodes ; elles nous ont donné des résultats concordants.

Les intégrales à trois et quatre centres sont plus délicates à déterminer analytiquement, les méthodes de calcul proposées étant parfois longues et difficiles. Parmi celles-ci, citons celles récemment publiées par JIRI CIZEK (28) et KARPLUS et SHAVITT (29) qui conduisent à des résultats plus précis. Afin d'évaluer ces intégrales plus rapidement, nous avons utilisé les approximations de MULLIKEN (30) et de SKLAR (31).

Approximation de R.S. MULLIKEN

$$(k1/mn) = \frac{1}{4} \delta_{k1} \delta_{mn} \left\{(kk/mm)+(kk/nn)+(11/nn)+(11/mm)\right\} \qquad \text{II-60}$$

Approximation de A.L. SKLAR

$$(k1/mn) = \delta_{k1} \cdot \delta_{mn} \, (aa/bb)$$

a et b sont les milieux des segments k1 et mn.

Dans le chapitre suivant, nous détaillerons les résultats obtenus en utilisant ces deux approximations.

B. LA METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES ANTISYMETRISEES EN PRESENCE DE CHAMP MAGNETIQUE.

Comme dans la méthode de LONDON, il s'agit de remplacer les différentes expressions intervenant dans la détermination de l'énergie par les expressions correspondantes en présence de champ magnétique.

1°) Opérateur hamiltonien

Le champ magnétique ne modifiant que l'opérateur correspondant à l'énergie cinétique, l'opérateur hamiltonien $\mathcal{H}_0(\pi)$ (II-48) devient :

$$\mathcal{H}(\pi,H) = \sum_{\nu=1}^{n} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{\nabla}_\nu\right|^2 - \frac{e\hbar}{imc}\vec{A}_\nu\cdot\vec{\nabla}_\nu + \frac{e^2}{8mc^2}\left|\vec{A}_\nu\right|^2 + \sum_{k=1}^{n} V^+_{\nu k}\right) + \sum_{\nu=1}^{n}\sum_{\mu\neq\nu}^{n}\frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \qquad \text{II-61}$$

$V^+_{\nu k}$ gardant la même signification que précédemment.

2°) Fonction d'onde

La fonction d'onde est prise sous la forme d'un déterminant de SLATER construit sur les orbitales moléculaires en présence de champ magnétique auxquelles conduit la méthode de LONDON

$$\Phi(H) = \sum_{k=1}^{n} c_k(H)\,\varphi_k(H) \qquad \text{II-62}$$

Les coefficients $c_k(H)$ sont obtenus par la résolution des systèmes d'équations (II-47) en se limitant aux termes en $\mathcal{H}^2$ (les autres étant inutiles). L'expression de $\varphi_k(H)$ est différente suivant la direction de H (II-21).

Nous avons utilisé, dans la suite des calculs, des orbitales moléculaires déterminées en tenant compte soit d'une partie seulement, soit de toutes les interactions entre atomes.

3°) Energie d'une molécule en présence de champ

L'expression de l'énergie (II-56) devient ici :

$$E(H) = \sum_{a=1}^{n/2}\left(2\varepsilon_a(H) + \gamma_{aa}(H)\right) + \sum_{a=1}^{n/2}\sum_{b>a}^{n/2}\left(4\gamma_{ab}(H) - 2\delta_{ab}(H)\right) \qquad \text{II-63}$$

$\varepsilon_a(H)$, $\gamma_{ab}(H)$ et $\delta_{ab}(H)$ ayant des expressions analogues aux expressions en l'absence de champ, ε_a, γ_{ab}, δ_{ab} (II-55 et II-56), les divers termes étant exprimés en fonction du champ magnétique H.

Le développement de ces intégrales moléculaires est différent suivant que les orbitales atomiques $\varphi_1(H)$ en présence de champ sont ou non considérées comme des fonctions propres de l'opérateur $\mathcal{H}_1^1(H)$.

$$\mathcal{H}_1^1(H) = -\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{\nabla}|^2 - \frac{e\hbar}{imc}\vec{A}_1 \cdot \nabla + \frac{e^2}{8mc^2}|\vec{A}_1|^2 + V_{\nu k}^+$$

Deux sortes de termes dus au champ $\vec{H}$ peuvent apparaître dans le développement de ces intégrales : ceux venant de l'opérateur hamiltonien que l'on trouve seulement dans $\varepsilon_a(H)$ et ceux venant de la fonction d'onde qui sont présents dans les diverses intégrales.

Nous avons calculé $\varepsilon_a(H)$ dans les deux hypothèses suivantes :

1 - En supposant que $\varphi_1(H)$ est fonction propre de $\mathcal{H}_1^1(H)$; W_{2p_1} doit alors être remplacé par $W_{2p_1} - \frac{1}{2}\chi_1 H^2$, l'expression de $\varepsilon_a(H)$ étant :

$$\varepsilon_a(H) = W_{2p_1} - \frac{1}{2}\chi_1 H^2 + \sum_{k=1}^{n} c_{a,k}^*(H) \sum_{l=1}^{n} c_{a,l}(H) \cdot \int \varphi_k(H)^* V_{\nu k}^+ \varphi_1(H)\, d\tau \qquad \text{II-64}$$

2 - En ne faisant pas l'hypothèse précédente, on obtient un développement plus compliqué analogue à celui déjà effectué dans le cas de la méthode de LONDON : formule II-41.

Il suffit de remplacer, dans l'expression précédente, $-\frac{1}{2}\chi_1 H^2$ par :

$$\sum_{k=1}^{n} c^{*}_{a,k}(H) \sum_{l=1}^{n} c_{a,l}(H) \cdot \left\{ -\frac{\hbar^2}{m}\int \varphi_k^* \vec{\nabla}\varphi_1 \cdot \vec{\nabla} P_1^{(2)} d\tau - \frac{\hbar^2}{2m}\int \varphi_k^* \varphi_1 |\vec{\nabla}|^2 P_1^{(2)} d\tau \right.$$

$$+ \frac{e^2}{2mc^2}\int \varphi_k^* |\vec{A}_1|^2 \varphi_1 d\tau - \frac{e\hbar}{imc}\int \varphi_k^* \vec{A}_1 \cdot \vec{\nabla}(P_1^{(1)} \varphi_1) d\tau - \frac{\hbar^2}{m}\int \varphi_k^* P_k^{(1)*} \vec{\nabla}\varphi_1 \cdot \vec{\nabla} P_1^{(1)} d\tau \qquad \text{II-65}$$

$$\left. - \frac{e\hbar}{imc}\int \varphi_k^* P_k^{(1)*} \vec{A}_1 \cdot \vec{\nabla}\varphi_1 \, d\tau \right\}$$

On montre d'ailleurs simplement que les diverses contributions complémentaires étant indépendantes du spin, leur évaluation conduit à des résultats identiques à ceux de la méthode de LONDON.

4°) Evaluation des intégrales atomiques

Les intégrales $(kl/mn)^H$ et $(N/kl)^H$ en présence de champ se développent de manière analogue aux intégrales $\beta_{kl}(H)$ et $\mathcal{S}_{kl}(H)$ de la méthode de LONDON.

Au terme en H^3 près, nous noterons par exemple que l'intégrale biélectronique (kl/mn) s'écrira :

$$(kl/mn)^H = e^{-\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{ok} - \vec{A}_{ol})\cdot\vec{r}_{kl}} \cdot e^{-\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{om} - \vec{A}_{on})\cdot\vec{r}_{mn}} \cdot$$

$$\int \varphi_k^*(1+P_k^*)\varphi_1(1+P_1) \; e^{-\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{ok} - \vec{A}_{ol})\cdot\vec{r}'_{kl}} \cdot \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \cdot \varphi_m^*(1+P_m^*)\varphi_n(1+P_n) \; e^{-\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{om} - \vec{A}_{on})\cdot\vec{r}'_{mn}} \, d\tau \qquad \text{II-66}$$

Dans cette expression et dans les suivantes, les fonctions P_k et P_l ont la même signification que dans la formule II-21 et II-22 et (N/kl) devient :

$$(N/kl)^H = e^{-\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{ok} - \vec{A}_{ol})\cdot\vec{r}_{kl}} \int \varphi_k^*(1+P_k^*) \; V_{vn}^{+} \; \varphi_1(1+P_1) \; e^{-\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{ok} - \vec{A}_{ol})\cdot\vec{r}'_{kl}} \, d\tau \qquad \text{II-67}$$

Ces intégrales atomiques, en présence de champ, nécessitent, en plus des intégrales définies en l'absence de champ, la connaissance d'intégrales de différents types que nous avons

rassemblées dans le tableau II où nous donnons les formules d'approximation qui nous ont permis de les évaluer. Les expressions approchées ne font intervenir que des intégrales calculées en l'absence de champ, qui sont supposées connues et des intégrales telles que :

$$\int \varphi_k^* \left((\vec{A}_{ok} - \vec{A}_{ol}).\vec{r}'_{kl} \right)^2 \varphi_l \, d\tau \qquad \text{II-68}$$

ou :

$$\int \varphi_k^* P_l \varphi_l \, d\tau$$

dont le calcul est aisé.

Il est facile de voir que le résultat du calcul de l'énergie E et des susceptibilités peut être considéré comme la somme d'un certain nombre de contributions que nous avons caractérisées de façon analogue à celles utilisées dans la méthode des orbitales moléculaires pour faciliter la comparaison ultérieure des résultats.

Le terme 1 (ou terme de LONDON correspond aux exponentielles :

$$e^{-\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{ok} - \vec{A}_{ol}).\vec{r}_{kl}}$$

Le terme 2 provient du développement du terme :

$$e^{-\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{ok} - \vec{A}_{ol}).\vec{r}'_{kl}}$$

Le terme 3 provient de la fonction P_l lorsque l'on suppose que les orbitales atomiques $\varphi_l(H)$ sont fonctionspropres des opérateurs $\mathcal{H}_l^0(H)$.

Les contributions des termes 1, 2 et 3 sont formées de diverses parties provenant d'une part, des intégrales atomiques en présence de champ et, d'autre part, des termes correspondant au développement des coefficients $c_k(H)$.

INTEGRALE	EXPRESSION APPROCHEE
$\int \varphi_k^* \left[(\vec{A}_{ok} - \vec{A}_{ol}) \cdot \vec{r}'_{kl}\right]^2 V_{\nu n}^+ \varphi_l \, d\tau$	$\dfrac{\int \varphi_k^* \left[(\vec{A}_{ok} - \vec{A}_{ol}) \cdot \vec{r}'_{kl}\right]^2 \varphi_l \, d\tau}{\int \varphi_k^* \varphi_l \, d\tau} \cdot (N/kl)$
$\int \varphi_k^* \left[(\vec{A}_{ok} - \vec{A}_{ol}) \cdot \vec{r}'_{kl}\right]^2 \varphi_l \, \dfrac{e^2}{r_{\mu\nu}} \, \varphi_m^* \left[(\vec{A}_{om} - \vec{A}_{on}) \cdot \vec{r}'_{mn}\right]^2 \varphi_n \, d\tau$	$\left\{ \dfrac{\int \varphi_k^* \left[(\vec{A}_{ok} - \vec{A}_{ol}) \cdot \vec{r}'_{kl}\right]^2 \varphi_l \, d\tau}{\int \varphi_k^* \varphi_l \, d\tau} + \dfrac{\int \varphi_m^* \left[(\vec{A}_{om} - \vec{A}_{on}) \cdot \vec{r}'_{mn}\right]^2 \varphi_n \, d\tau}{\varphi_m^+ \varphi_n \, d\tau} \right\} (kl/mn)$
$\int \varphi_k^* \, P_k^* \, \varphi_l \, P_l \, \dfrac{e^2}{r_{\mu\nu}} \, \varphi_m^* \, P_m^* \, \varphi_n \, P_n \, d\tau$	$\left\{ \dfrac{\int \varphi_k^* (P_k^{(2)*} + P_l^{(2)} + P_k^{(1)*} \, P_l^{(1)}) \varphi_l \, d\tau}{\int \varphi_k^* \varphi_l \, d\tau} + \dfrac{\int \varphi_m^* (P_m^{(2)*} + P_n^{(2)} + P_m^{(1)*} \, P_n^{(1)}) \varphi_n \, d\tau}{\int \varphi_m^* \varphi_n \, d\tau} \right\} (kl/mn)$
$\int \varphi_k^* \, P_k^* \, V_{\nu,n}^+ \, \varphi_l \, P_l \, d\tau$	$\dfrac{\int \varphi_k^* (P_k^{(2)*} + P_l^{(2)} + P_k^{(1)*} \, P_l^{(1)}) d\tau \cdot (N/kl)}{\int \varphi_k^* \varphi_l \, d\tau}$

- TABLEAU II -

Les susceptibilités des électrons π sont alors, comme dans le cas de la méthode des orbitales moléculaires, données par l'une des deux expressions :

$$\chi = \chi^{(1)} + \chi^{(2)} + \chi^{(3)} + \chi^{(L)} + \chi^{(P)}$$

$$\chi = \chi^{(1)} + \chi^{(2)} + \chi^{(3)} + \chi^{(a)} + \chi^{(b)}$$

suivant que les orbitales atomiques sont supposées ou non fonctions propres des opérateurs atomiques correspondants.

III - CONTRIBUTIONS LIEES AUX ELECTRONS σ

Nous venons de détailler les expressions obtenues en utilisant la méthode des orbitales moléculaires (L.C.A.O.) et la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées en présence de champ, c'est-à-dire en remplaçant, d'une part les orbitales atomiques, d'autre part l'opérateur hamiltonien par les expressions correspondantes en présence de champ magnétique.

Ces développements ne concernent que les électrons π. Il faudrait, en réalité, pour pouvoir comparer aisément les résultats théoriques et expérimentaux, faire intervenir l'ensemble des électrons de la molécule et il serait naturellement intéressant d'utiliser des développements analogues aux précédents. Ce travail n'ayant pas encore été effectué, nous complèterons la contribution des électrons $\pi(\chi_\pi)$ par les contributions suivantes :

1 - La contribution des électrons σ telle qu'elle peut être calculée en utilisant la théorie de GUY et TILLIEU (5) $(\chi_\sigma(G.T.))$.

2 - L'effet de la conjugaison entre orbitales σ (χ_σ(Lond.)) que nous avons calculé en introduisant le seul terme de LONDON dans les équations de la méthode proposée par HOFFMANN (66) pour traiter les électrons σ des molécules, d'une manière analogue à celle utilisée par PESQUER (62) dans le cas des hydrocarbures saturés. Cet effet, qui provient des interactions entre atomes non liés, s'ajoute à la susceptibilité de GUY et TILLIEU puisque ces derniers considèrent le système d'électrons σ d'une molécule comme la superposition de liaisons σ localisées.

3 - POPLE (20) a proposé une méthode de calcul des susceptibilités magnétiques dans laquelle il part d'expressions analogues aux nôtres, sans toutefois introduire d'orbitales atomiques perturbées.

Mais, étant donné les approximations importantes faites, les résultats sont assez éloignés des valeurs expérimentales même pour les molécules simples. Nous ne retiendrons, de ses calculs, que la partie correspondant à l'introduction des éléments de matrice de la forme :

$$- \frac{e\hbar}{imc} \int \varphi_k^* \vec{A} . \vec{\nabla} \varphi_l \, d\tau$$

Ces éléments sont nuls dans le cas des électrons π par raison de symétrie mais, si l'on tient compte de l'ensemble des électrons, il existe des termes non nuls : en particulier si le champ $\vec{H}$ est dirigé suivant oz et si φ_k et φ_l sont deux orbitales $2p_x$ et $2p_y$ d'un même atome, cet élément vaut :

$$- \frac{e\hbar}{2imc} H$$

La contribution correspondante que nous noterons χ_{Pople} semble être très importante dans le cas des hydrocarbures aromatiques car elle est, comme nous le verrons, responsable d'une partie non négligeable de l'anisotropie.

On aura donc :

$$\chi = \chi_{\pi} + \chi_{\sigma}(G.T.) + \chi_{\sigma}(Lond.) + \chi_{Pople}$$

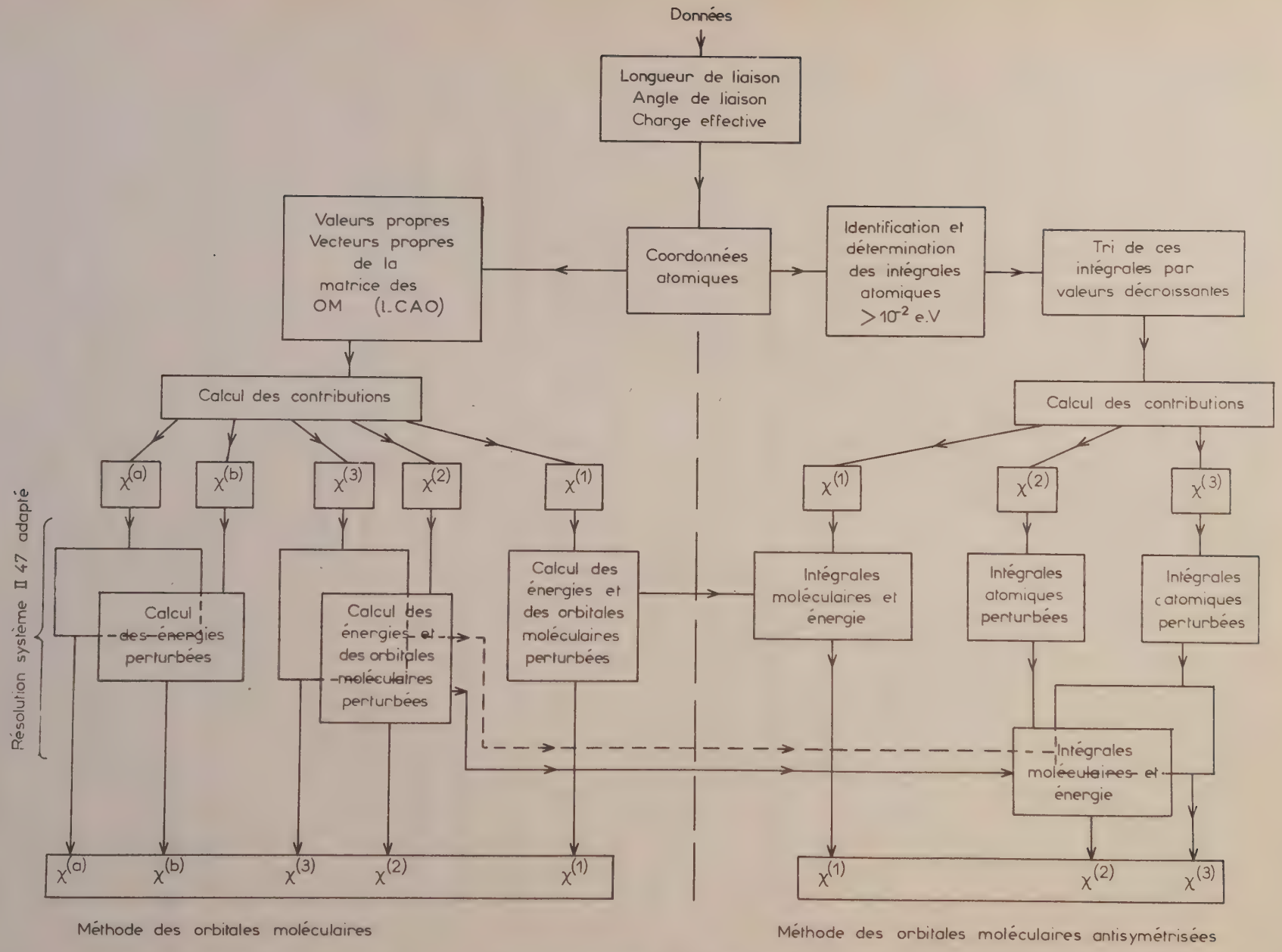
IV - CALCULS NUMERIQUES

La majeure partie des calculs numériques nécessaires à cette étude ont été développés sur ordinateur électronique.

Nous remercions très vivement les diverses sociétés et organismes qui nous ont apporté une aide substantielle et, tout particulièrement, la société CALTEX-UIP, Ambès 33 (IBM 1620 et 1130), le laboratoire de Radiocristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux (IBM 1620), l'Institut de Calcul numérique de la Faculté des Sciences de Toulouse (IBM 7044), le Centre de Calcul (SIDEX) du CESTA, Barp 33 (CAE 9040 et 9080), le Centre de Calcul numérique de la Faculté des Sciences de Bordeaux (IBM 360-44). Nous avons aussi utilisé l'ordinateur IBM 1130 du laboratoire.

Nous avons écrit, mis au point et utilisé un ensemble de programmes en langage Fortran II ou IV adaptables à ces divers ordinateurs.

L'analyse de l'ensemble des calculs numériques effectués est reportée dans l'organigramme suivant où sont rassemblés les divers programmes réalisés.



ORGANIGRAMME DE CALCUL

Un premier programme calcule les coordonnées des atomes en fonction des longueurs et des angles de liaisons.

Les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice de HÜCKEL sont calculés en utilisant la méthode de RUTISHAUSER (voir (68) p. 258) en double précision.

La détermination des énergies et des orbitales moléculaires est obtenue grâce à plusieurs programmes qui résolvent les équations II-47 pour les diverses contributions ; le premier calcule le terme de LONDON $\chi^{(1)}$, le second les perturbations dues aux intégrales $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$, le troisième les termes $\chi^{(a)}$ et $\chi^{(b)}$.

La méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées nécessite le calcul d'intégrales atomiques. Ces calculs ont été programmés en utilisant les méthodes classiques (25), (69), (70) d'évaluation de ces intégrales. Ces intégrales sont accompagnées d'un identificateur qui permet de les utiliser dans les calculs ultérieurs des intégrales moléculaires. Elles sont ensuite triées par valeurs numériques décroissantes. Le calcul de l'énergie s'effectue à l'aide d'un programme important utilisé sous deux formes différentes : l'une adaptée au calcul du terme de LONDON $\chi^{(1)}$, l'autre au calcul des termes $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$. Ce programme nécessite la connaissance des coefficients des orbitales atomiques déterminés dans la méthode des orbitales moléculaires. Il fait appel aussi aux intégrales atomiques qui, dans le cas des contributions $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$, doivent être spécialement calculées en présence de perturbations à l'aide des formules du tableau II.

La molécule de benzène a demandé l'écriture d'un pro-

gramme particulier car, par suite de la dégénérescence de certains niveaux d'énergie, les coefficients des orbitales atomiques en l'absence de perturbation sont des nombres complexes.

L'étude des approximations des méthodes étudiées, exposée au début du chapitre suivant dans le cas de la molécule de benzène, a demandé l'écriture d'un programme particulier tenant compte des symétries de la molécule et beaucoup plus rapide que les précédents.

—— oOo ——

- CHAPITRE III -

R E S U L T A T S

—— oOo ——

Jusqu'à présent, les calculs théoriques fondés sur la méthode de LONDON ne retenaient que la contribution provenant du terme de LONDON (terme 1) et négligeaient toutes les intégrales de recouvrement sauf, quelquefois, l'intégrale de recouvrement entre plus proches voisins, dans l'approximation de BROOKS (9). Ces approximations réduisent notablement la complexité et la longueur des calculs mais n'ont pratiquement jamais fait l'objet d'étude quantitative. Il nous a semblé intéressant, avant d'étudier toute interprétation des résultats théoriques, de chercher quelle était leur influence sur ces résultats.

Nous nous attacherons donc, en premier lieu, à une étude critique de la contribution du terme 1 (ou terme de LONDON) déterminé aussi bien avec la méthode des orbitales moléculaires qu'avec la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées.

Les résultats de ces deux méthodes étant le plus souvent

parallèles, nous les exposerons simultanément. Nous étudierons successivement :

1 - l'influence des interactions entre atomes non voisins

2 - l'influence de la structure moléculaire

3 - l'influence des approximations effectuées pour le calcul des intégrales à 3 et 4 centres et celle de la charge effective.

Nous analyserons ensuite, dans une seconde partie, les valeurs calculées des diverses contributions mises en évidence dans les développements théoriques du chapitre précédent pour un certain nombre de molécules.

Enfin, dans une dernière partie, après avoir rappelé quelles sont les grandeurs expérimentales et théoriques comparables, nous les calculerons avec nos résultats afin de pouvoir comparer ces derniers aux autres résultats expérimentaux et théoriques, d'abord dans le cas des deux molécules les plus simples : éthylène et benzène, puis pour l'ensemble des molécules étudiées.

I - ETUDE DU TERME DE LONDON $\chi^{(1)}$

A. INFLUENCE DES INTERACTIONS ENTRE ATOMES NON VOISINS

1°) Méthode des orbitales moléculaires

L'approximation la plus courante consiste à négliger toutes les intégrales de recouvrement et à ne prendre en considération que les intégrales de résonance entre atomes voisins en leur donnant une valeur unique β. Les résultats sont proportionnels à β.

BROOKS (9) a montré qu'il était facile de tenir

compte des intégrales de recouvrement entre atomes voisins en leur donnant la même valeur δ. Les résultats s'expriment alors en fonction du paramètre $\gamma = \beta - \alpha\delta$.

Les autres intégrales de résonance et de recouvrement sont toujours négligées. Or il est facile de voir qu'à des valeurs de β_{kl} et δ_{kl} faibles peuvent être associées des valeurs de $\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{ol} - \vec{A}_{ok}).\vec{r}_{kl}$ (quantité proportionnelle à la surface du triangle orienté okl)(voir II-29) élevées et que, par conséquent, l'influence de ces intégrales doit être plus importante qu'en l'absence de perturbation magnétique.

Nous avons essayé de tenir compte de ces intégrales en admettant, en première approximation, que les intégrales β_{kl} et δ_{kl} étaient proportionnelles (approximation de WHELAND (10)). Il suffit alors de calculer numériquement δ_{kl} et les résultats s'expriment encore en fonction du paramètre γ. Le calcul le plus complet possible est celui où toutes les intégrales sont introduites.

Le tableau III rassemble les résultats obtenus pour le benzène lorsque l'on tient compte des intégrales de recouvrement δ_{kl} de plus en plus petites, c'est-à-dire entre atomes de plus en plus lointains.

Les valeurs numériques de la première colonne sont celles de la plus petite intégrale de recouvrement introduite.

Dans la seconde colonne, la susceptibilité molaire $\chi^{(1)}$ est donnée en unité c.g.s. si β ou γ sont exprimés en e.V. Afin de rendre ces susceptibilités plus faciles à comparer aux

anisotropies expérimentales, nous donnons, dans la troisième colonne, les résultats calculés en prenant $\gamma = -2,25$ e.V., ce qui conduit à des valeurs voisines de celles obtenues par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées (32).

Nous avons également reporté les énergies E_o en l'absence de perturbation correspondant à ces différentes approximations.

$\mathcal{S}_{kl}$	Susceptibilité molaire : $\chi^{(1)}.10^6$		E_o
1 ($\mathcal{S}_{11}$)	12,86 β		8 β
0,2569 ($\mathcal{S}_{12}$)	11,39 γ	- 26,1	5,82 γ
0,0378 ($\mathcal{S}_{13}$)	14,67 γ	- 33,0	5,68 γ
0,0171 ($\mathcal{S}_{14}$) (calcul complet)	15,11 γ	- 34,2	5,54 γ

- TABLEAU III -

Il est difficile de comparer les valeurs de la première ligne avec celles des lignes suivantes, puisqu'elles dépendent de deux paramètres différents β et γ, mais on remarque que, même la plus petite des intégrales de recouvrement a une influence non négligeable sur les susceptibilités, alors que cette influence est plus faible sur l'énergie non perturbée.

Le tableau IV est relatif à la molécule de naphtalène. On y trouve : la valeur de l'intégrale de recouvrement minimale dont on a tenu compte, la susceptibilité molaire calculée en

fonction de β ou de γ et en unité c.g.s. si $\gamma = -2{,}25$ e.V., le rapport :

$$\rho_{\chi}(1) = \frac{\chi^{(1)}}{\chi^{(1)}_{C_6\ H_6}}$$

($\chi^{(1)}_{C_6\ H_6}$ est le terme de LONDON de la molécule de benzène, calculé avec les mêmes approximations que celui de la molécule de naphtalène).

δ_{k1}	Susceptibilité molaire : $\chi^{(1)}.10^6$		$\rho_{\chi}(1)$
1	27,84 β		2,16
0,2569	26,31 γ	- 59,2	2,26
0,0378	30,44 γ	- 68,5	2,03
0,0171	30,99 γ	- 69,7	2,05
0,0022	30,69 γ	- 69,1	2,03
0,0006	30,68 γ	- 69,0	2,03
0,0001	30,67 γ	- 69,0	2,03
< 0,0001 (calcul complet)	30,67 γ	- 69,0	2,03

- TABLEAU IV -

On constate que, comme dans le cas du benzène, les grandeurs calculées sont sensibles à l'introduction des différents recouvrements jusqu'à des valeurs de δ_{k1} de l'ordre de 0,01, ce qui correspond à des atomes distants de 3 Å environ.

Les rapports $\rho_{\chi}(1)$ sont moins sensibles à l'introduction des recouvrements ; ils montrent que les approximations

couramment utilisées, correspondant aux deux premières lignes du tableau IV, conduisent à des erreurs systématiques et que l'introduction du recouvrement entre atomes voisins (2ème ligne) donne, en fait, des résultats moins bons que l'approximation sans recouvrement (1ère ligne).

Afin de donner une idée plus générale de ces effets, nous avons rassemblé, dans le tableau V, les susceptibilités $\chi^{(1)}$ d'un certain nombre de molécules sous la forme des rapports $\rho_\chi{}^{(1)}$ obtenus en tenant compte de toutes les intégrales de recouvrement (Calcul complet). Celles-ci sont comparées aux valeurs obtenues sans recouvrement et avec introduction du recouvrement entre atomes voisins.

Molécules	$\rho_\chi{}^{(1)}$		
	sans recouvrement	recouvrement entre atomes voisins	Calcul complet
Benzène	1.	1.	1.
Naphtalène	2,18	2,19	2,03
Anthracène	3,44	3,53	3,19
Naphtacène	4,74	4,88	4,39
Phénanthrène	3,24	3,30	2,91
Benzanthracène	4,40	4,50	3,94
Benzophénanthrène	4,47	4,55	4,02
Chrysène	3,80	3,93	3,93
Pyrène	4,58	4,69	4,26

- TABLEAU V -

Ces résultats montrent que le calcul le plus complet, sans apporter de perturbations profondes, modifie cependant les valeurs publiées antérieurement en utilisant les approximations habituelles (cette modification atteignant souvent 10 %). Nous allons voir, de plus, qu'ils sont en bien meilleur accord avec ceux de la méthode antisymétrisée.

2°) La méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées

L'étude des interactions est ici plus complexe car elles sont introduites à la fois sous la forme d'intégrales atomiques polycentriques de nature diverse et sous la forme des coefficients des orbitales atomiques moléculaires.

Nous les étudierons dans le cas relativement simple de la molécule de benzène, afin de les mettre en évidence de manière plus suggestive.

En plus du calcul complet, dans lequel nous avons tenu compte de toutes les intégrales (kl/mn) et (N/kl), nous avons effectué les calculs correspondant aux approximations suivantes :

Approximation 1, on ne retient, pour les intégrales précédentes, que celles du type (kk/ll)

Approximation 2, on retient, en plus des précédentes, les intégrales (kl/mn) et (N/kl) qui font intervenir des couples d'atomes kl et mn premiers voisins.

Approximation 3, on introduit aussi les intégrales qui font intervenir les couples d'atomes seconds voisins.

Ces calculs ont été effectués en utilisant successivement deux fonctions d'onde. Dans le cas a, la fonction d'onde est obtenue par la méthode de LONDON en tenant compte de toutes les interactions. Dans le cas b, la fonction d'onde est obtenue en effectuant des approximations analogues à celles définies pour les intégrales (c'est-à-dire que dans l'approximation 1, toutes les intégrales de recouvrement sont négligées dans la fonction d'onde, dans les approximations 2 et 3, les recouvrements entre atomes premiers voisins et seconds voisins sont introduits dans le calcul de la fonction d'onde ...etc). On notera que, dans le cas du benzène, le rapport des coefficients des orbitales atomiques est déterminé par la symétrie et que les intégrales de recouvrement n'interviennent, en fait, que dans les coefficients de normalisation.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VI. Nous donnons l'énergie due à la délocalisation des électrons π : $E^o - 6W_{2p}$ en électron-volt et la susceptibilité molaire en unité u.e.m.c.g.s. multipliée par 10^6.

		Approximation 1	Approximation 2	Approximation 3	Calcul complet
$E^o - 6W_{2p}$	a	- 89,79	- 117,78	- 115,52	-115,22
e. V.	b	- 90,54	- 115,68	- 115,68	-115,22
$\chi^{(1)} . 10^6$	a	24,499	- 44,594	- 34,018	- 34,159
u.e.m.c.g.s.	b	0	- 27,032	- 33,301	- 34,159

- TABLEAU VI -

On constate, ce qui n'est pas étonnant, que les calculs approchés (approximations 1, 2 et 3) conduisent à de meilleurs résultats lorsque des approximations équivalentes sont faites pour la détermination de Ψ et pour le calcul final (cas b).

On voit aussi qu'il faut tenir compte au moins des interactions entre atomes premiers voisins (approximation 2) pour obtenir un ordre de grandeur convenable, bien que l'écart avec le calcul le plus complet soit encore important.

Pour l'énergie non perturbée, au contraire, l'approximation 2 conduit déjà à un bon ordre de grandeur et l'écart relatif par rapport au calcul le plus complet est toujours bien inférieur à celui observé pour la susceptibilité magnétique. L'évolution différente de ces deux grandeurs est due au fait que les intégrales du type (kk/11), dont la contribution est prépondérante pour le calcul de E^o, apportent une contribution nulle au calcul de $\chi^{(1)}$.

Au contraire, les intégrales atomiques correspondant à des interactions entre atomes éloignés, dont la valeur est faible, sont peu importantes pour le calcul de E^o, alors qu'en présence de champ magnétique, elles sont multipliées par des termes de la forme :

$$e^{\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{ok} - \vec{A}_{o1})\cdot\vec{r}_{k1}}$$

contenant des surfaces orientées S_{ok1} importantes et conduisent donc à une contribution non négligeable à la susceptibilité.

L'effet de ces interactions éloignées est encore mis en évidence par la différence des valeurs obtenues dans les cas

a et b pour les différentes approximations.

Nous voyons donc, en conclusion, que dans le cas de la molécule de benzène, il est nécessaire de tenir compte des interactions au minimum jusqu'aux atomes seconds voisins.

On peut également noter que, si l'on introduit successivement les 52 intégrales atomiques (allant de 16,93 e.V. à 0,002 e.V.) suivant les valeurs décroissantes, on constate que l'écart par rapport au calcul complet de $\chi^{(1)}$ est de :

10 % quand on arrive à la 20ème intégrale (0,436 e.V.)

1 % quand on arrive à la 40ème intégrale (0,02 e.V.)

et que la 52ème intégrale apporte encore une contribution de 0,2 %.

Une étude analogue de la molécule de naphtalène, nous montre que les intégrales atomiques inférieures à 10^{-2} e.V. peuvent être négligées. Les erreurs relatives obtenues en introduisant les intégrales atomiques comprises entre 10^{-2} e.V. et 10^{-3} e.V. ne dépassant pas 1/1000ième. C'est pour cette raison que nous négligerons, dans ces calculs, les intégrales dont la valeur numérique est inférieure à 10^{-2} e.V.

B. INFLUENCE DE LA STRUCTURE MOLECULAIRE

L'expression donnant la susceptibilité $\chi^{(1)}$ dans la méthode de LONDON étant proportionnelle au carré de la surface du cycle benzénique, on pourrait s'attendre à ce que l'effet de la longueur C-C soit aussi important. En réalité, cet effet est compensé, en partie, par la diminution de la valeur des intégrales si bien qu'une augmentation de la distance C-C de 1 % (0,014 $\mathring{A}$)

n'augmente $\chi^{(1)}$ (en valeur absolue) que de 0,8 % alors que l'énergie $E^{\circ} - 6W_{2p}$ diminue de 1,3 % dans le cas du benzène.

De plus, tous les calculs ont été effectués sur des modèles correspondant à des molécules "régulières" formées d'hexagones réguliers de 1,40 Å de côté. En réalité, les déterminations expérimentales sont faites sur des solides dans lesquels l'étude aux rayons X révèle des structures "réelles" légèrement différentes.

Nous avons néanmoins calculé $\chi^{(1)}$ par la méthode des orbitales moléculaires et par celle des orbitales moléculaires antisymétrisées correspondant aux structures "réelles". Ces valeurs sont comparées dans le tableau VII à celles obtenues par les molécules "régulières". Nous indiquons également les références de l'article donnant la structure aux rayons X.

La valeur du paramètre γ choisi, $\gamma = -2{,}25$ e.V., correspond à une liaison de 1,40 Å.

Molécules	Structure "régulière"		Réf.	Structure "réelle"	
	$\chi^{(1)}.10^6$ O.M.A.S.	$\chi^{(1)}.10^6$ O.M.		$\chi^{(1)}.10^6$ O.M.A.S.	$\chi^{(1)}.10^6$ O.M.
Benzène	- 34,16	- 34,16		- 34,16	- 34,16
Naphtalène	- 69,37	- 69,02	52	- 65,59	- 66,96
Anthracène	- 108,40	- 108,60	52	- 101,51	- 105,89
Phénanthrène	- 102,88	- 99,08	53	- 99,40	- 99,37

- TABLEAU VII -

On constate que les écarts entre les valeurs calculées pour des modèles réguliers et pour les structures moléculaires

réelles sont assez importants et peuvent atteindre 5 à 6 % alors que les écarts ne sont seulement que de l'ordre de 0,6 % pour l'énergie non perturbée (qui n'a pas été reportée dans le tableau précédent).

C. INFLUENCE DES APPROXIMATIONS EFFECTUEES POUR DETERMINER LES INTEGRALES A 3 ET 4 CENTRES. INFLUENCE DE LA VARIATION DE LA CHARGE EFFECTIVE.

Les calculs nécessitent la connaissance d'un certain nombre d'intégrales. Certaines peuvent, comme nous l'avons dit, être évaluées facilement de façon rigoureuse si l'on utilise les orbitales $2p\pi$ de SLATER. Ces orbitales font intervenir une charge effective Z à laquelle on donne le plus souvent la valeur $Z = 3,18$ due à ZENER (33). Cette valeur est assez différente de celle de SLATER (34) ($Z = 3,25$). CLEMENTI et RAIMONDI (35) ont proposé : $Z = 3,136$, à la suite d'une étude par une méthode de champ autocohérent. Tout récemment, PUJOL et SIMON (36) proposent la valeur 3,097 en utilisant une méthode de calcul direct ; citons aussi le travail de SUREAU et BERTHIER (37) (méthode de perturbation de LAYZER (38)).

Quant à l'évaluation des intégrales de répulsion électronique à trois et quatre centres, elle présente quelques difficultés et l'on utilise le plus souvent les formules proposées par MULLIKEN (30) ou par SKLAR (31) (formule II-60).

Ces dernières intégrales ont cependant été calculées récemment de manière précise par KARPLUS et SHAVITT (29) et par

CIZEK (28) pour une charge effective Z = 3,18.

Nous avons calculé l'énergie et le terme $\chi^{(1)}$ de la susceptibilité magnétique de la molécule de benzène par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées en utilisant l'approximation de SKLAR et celle de MULLIKEN pour diverses valeurs de la charge effective de l'orbitale $2p\pi$ de SLATER.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VIII.

Nous reportons, comme dans les tableaux précédents, l'énergie de l'état fondamental sous la forme $E^o - 6W_{2p}$ exprimée en électrons volts et la susceptibilité magnétique molaire exprimée en u.e.m.c.g.s. $.10^6$.

Les calculs ont été réalisés en tenant compte de toutes les interactions aussi bien en ce qui concerne la détermination de la fonction Ψ que le calcul final de l'énergie.

Charges effectives	$E^o - 6W_{2p}$ (e.V.)		$\chi^{(1)}.10^6$ (u.e.m.c.g.s.)	
	SKLAR	MULLIKEN	SKLAR	MULLIKEN
3,06	- 116,4	- 117,6	- 35,56	- 32,38
3,10	- 115,7	- 116,8	- 34,68	- 31,82
3,14	- 115,0	- 116,0	- 33,79	- 31,26
3,18	- 114,3	- 115,2	- 32,96	- 30,69
3,22	- 113,6	- 114,4	- 32,16	- 30,12
3,26	- 112,9	- 113,7	- 31,38	- 29,55
3,30	- 112,2	- 112,9	- 30,63	- 28,98

- TABLEAU VIII -

Les résultats du tableau précédent peuvent être comparés aux suivants :

$E^{o} - 6W_{2p} = - 114,4$ e.V. ; $\chi^{(1)} = - 34,04.10^{-6}$ u.e.m.c.g.s.

obtenus en utilisant les valeurs des intégrales déterminées de façon précise par KARPLUS et SHAVITT (29), CIZEK (28) pour Z = 3,18.

On constate que c'est l'approximation de SKLAR qui conduit aux valeurs les plus proches puisque E^{o} est pratiquement identique à la valeur précédente et que $\chi^{(1)}$ est à 3,1 %. Les écarts pour l'approximation de MULLIKEN sont respectivement de 0,7 % et 10 %. D'autre part, une augmentation de Z a pour effet de localiser davantage les électrons π autour des atomes et de diminuer leur "circulation", ce qui explique l'abaissement (en valeur absolue) de la susceptibilité.

Une incertitude sur Z de 1 % (ce qui semble un ordre de grandeur plausible) introduirait une erreur de l'ordre de 0,5 % sur $E^{o} - 6W_{2p}$ et de 2 % sur $\chi^{(1)}$.

II - RESULTATS OBTENUS PAR LA METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES ET PAR LA METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES ANTISYMETRISEES POUR LES DIVERSES CONTRIBUTIONS AUX SUSCEPTIBILITES.

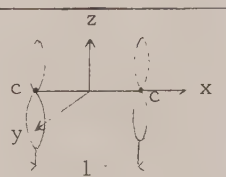
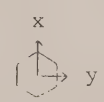
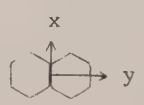
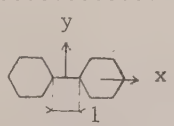
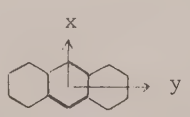
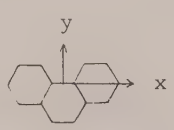
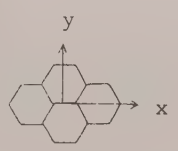
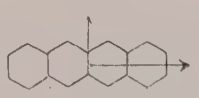
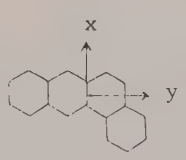
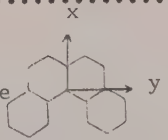
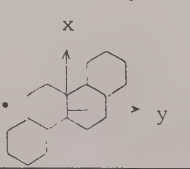
A. VALEURS NUMERIQUES DES DIFFERENTES CONTRIBUTIONS

Les tableaux IX (a, b, c, d)[1] rassemblent la totalité des résultats de nos calculs.

---

(1) Sauf indications particulières dans les tableaux ultérieurs, les diverses grandeurs sont toujours des grandeurs molaires exprimées en u.e.m.c.g.s.

Le tableau IXa indique les molécules étudiées et les directions des axes principaux. Dans le cas des molécules de phénanthrène, benzanthracène, benzophénanthrène, chrysène où la symétrie ne permet pas de déterminer a priori les axes principaux, les axes indiqués sont simplement ceux suivant lesquels le champ magnétique a été dirigé pour effectuer les calculs.

Molécules et position des axes principaux ou des directions données à $\vec{H}$	
Ethylène	
Benzène	
Naphtalène	
Biphényl	
Anthracène	
Phénanthrène	
Pyrène	
Naphtacène	
Benzanthracène	
Benzophénanthrène	
Chrysène	

- TABLEAU IXa -

Molécules étudiées ; directions du champ magnétique

Les tableaux IXb et IXc rassemblent les contributions $\chi_z^{(1)}$, $\chi_z^{(2)}$ et $\chi_{x,\,y,\,z}^{(3)}$ calculées par la méthode des orbitales moléculaires (IXb) et par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées (IXc).

On rappelle que $\chi_z^{(1)}$ représente le terme de LONDON (terme 1, formule II-29 et II-30). Celui-ci n'intervient que dans la direction perpendiculaire au plan moléculaire.

Les contributions $\chi^{(2)}$ proviennent du développement rigoureux de l'exponentielle de LONDON effectué par HOARAU (18). Nous avons vu, formule II-29, que l'utilisation d'orbitales atomiques perturbées approchées introduisait des termes qui annulent les composantes $\chi_x^{(2)}$ et $\chi_y^{(2)}$. Nous n'avons donc reporté, dans ces tableaux, que la composante $\chi_z^{(2)}$.

Les contributions $\chi_z^{(3)}$, $\chi_x^{(3)}$ et $\chi_y^{(3)}$ sont dues à la perturbation des orbitales atomiques et font intervenir les fonctions $P^{(1)}$ et $P^{(2)}$. Nous n'avons pas étudié, par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées, les molécules comportant quatre noyaux benzéniques car le temps de calcul de ces quantités croît très rapidement avec le nombre d'atomes de carbone.

Au contraire des précédentes, les contributions $\chi^{(L)}$ et $\chi^{(P)}$ ou $\chi^{(a)}$ et $\chi^{(b)}$ sont identiques pour les deux méthodes. C'est la raison pour laquelle nous les rassemblons dans un tableau unique, le tableau IXd.

Les contributions $\chi^{(L)}$ et $\chi^{(P)}$ correspondent respectivement à la partie diamagnétique (ou de LANGEVIN) et à la partie

Molécules	2 $\chi_z^{(1)}$	3 $\chi_z^{(2)}$	4 $\chi_z^{(3)}$	$\chi_x^{(3)}$	$\chi_y^{(3)}$
Ethylène { l = 1,40 Å	0	- 0,75	- 0,58	- 0,17	- 0,83
Ethylène { l = 1,34 Å	0	- 0,65	- 0,51	- 0,15	- 0,74
Benzène	- 34,13	- 1,56	- 1,51	- 1,27	- 1,27
Naphtalène	- 69,21	- 2,28	- 2,35	- 2,50	- 1,98
Biphényl { l = 1,40 Å	- 51,75	- 2,75	- 2,84	- 2,68	- 2,73
Biphényl { l = 1,48 Å	- 54,45	- 2,82	- 2,89	- 2,72	- 2,75
Anthracène	-108,91	- 2,97	- 3,14	- 3,52	- 2,55
Phénanthrène	- 99,36	- 3,02	- 3,19	- 2,86	- 3,31
Pyrène	-145,53	- 3,29	- 3,55	- 3,09	- 3,87
Naphtacène	-149,77	- 3,64	- 3,92	- 4,51	- 3,13
Benzanthracène	-134,46	- 3,71	- 3,99	- 4,23	- 3,55
Benzophénanthrène	-137,13	- 3,77	- 4,04	- 3,92	- 3,94
Chrysène	-134,29	- 3,75	- 4,03	- 3,90	- 3,95

- TABLEAU IXb -

Méthode des orbitales moléculaires

Molécules	2 $\chi_z^{(1)}$	3 $\chi_z^{(2)}$	4 $\chi_z^{(3)}$	$\chi_x^{(3)}$	$\chi_y^{(3)}$
Ethylène { l = 1,40 Å	0	- 1,05	- 0,67	- 0,18	- 0,85
Ethylène { l = 1,34 Å	0	- 0,85	- 0,66	- 0,17	- 0,95
Benzène	- 34,13	- 2,12	- 1,89	- 1,67	- 1,67
Naphtalène	- 69,41	- 2,98	- 2,88	- 2,92	- 2,33
Biphényl { l = 1,40 Å	- 65,16	- 3,65	- 3,50	- 3,23	- 3,14
Biphényl { l = 1,48 Å	- 66,66	- 3,76	- 3,57	- 3,28	- 3,18
Anthracène	-108,48	- 3,88	- 3,84	- 4,13	- 2,98
Phénanthrène	-102,99	- 3,98	- 3,92	- 3,31	- 3,92
Pyrène	-147,46	- 4,33	- 4,34	- 3,45	- 4,66

- TABLEAU IXc -

Méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées

Molécules	1 $\chi_z^{(L)}$	$\chi_x^{(L)} = \chi_y^{(L)}$	2 $\chi_z^{(P)}$	$\chi_x^{(P)} = \chi_y^{(P)}$	3 $\chi_z^{(a)}$	$\chi_x^{(a)}$	$\chi_y^{(a)}$	4 $\chi_z^{(b)}$	$\chi_x^{(b)}$	$\chi_y^{(b)}$
Ethylène $l = 1,40$ Å	- 2,82	- 5,64	0	1,41	- 2,89	- 6,98	- 4,70	0	1,50	- 0,43
Ethylène $l = 1,34$ Å	- 2,82	- 5,64	0	1,41	- 2,89	- 6,98	- 4,77	0	1,50	- 0,41
Benzène	- 8,46	- 16,92	0	4,23	- 8,49	- 17,51	- 17,51	0	1,55	1,55
Naphtalène	- 14,10	- 28,20	0	7,05	- 14,10	- 28,97	- 29,27	0	2,94	2,51
Biphényl $l = 1,40$ Å	- 16,92	- 33,84	0	8,46	- 16,91	- 35,02	- 34,68	0	3,44	3,03
Biphényl $l = 1,48$ Å	- 16,92	- 33,84	0	8,46	- 16,94	- 35,02	- 34,90	0	3,37	3,01
Anthracène	- 19,74	- 39,48	0	9,87	- 20,03	- 40,98	- 40,94	0	2,30	5,36
Phénanthrène	- 19,74	- 39,48	0	9,87	- 19,70	- 40,89	- 40,57	0	4,51	3,17
Pyrène	- 22,56	- 45,12	0	11,28	- 23,07	- 46,95	- 46,32	0	3,41	5,61
Naphtacène	- 25,38	- 50,76	0	12,69	- 25,31	- 51,94	- 52,77	0	2,91	7,23
Benzanthracène	- 25,38	- 50,76	0	12,69	- 25,30	- 52,15	- 52,58	0	3,97	6,06
Benzophénanthrène	- 25,38	- 50,76	0	12,69	- 25,50	- 52,37	- 52,38	0	5,01	4,92
Chrysène	- 25,38	- 50,76	0	12,69	- 25,29	- 52,27	- 52,27	0	5,07	4,90

- TABLEAU IXd -

Les colonnes 1 et 2 correspondent aux fonctions propres
Les colonnes 3 et 4 correspondent aux fonctions approchées

paramagnétique (calculée par la méthode de GUY et TILLIEU) de la susceptibilité et sont dues aux orbitales atomiques π localisées. Elles complètent les contributions données dans les tableaux précédents dans le cas où l'on fait l'hypothèse que les orbitales atomiques perturbées sont fonctions propres des opérateurs hamiltoniens atomiques.

Dans le cas contraire, ces deux contributions doivent être remplacées par $\chi^{(a)}$ et $\chi^{(b)}$ (formule II-41)

Avant d'analyser ces divers résultats, rappelons qu'ils proviennent de calculs dans lesquels tous les recouvrements ont été introduits dans la méthode des orbitales moléculaires et toutes les intégrales polycentriques, supérieures à 10^{-2} e.V., dans les calculs de la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées. On notera

que l'on a vérifié dans quelques cas que les intégrales, dont la valeur était comprise entre 10^{-2} et 10^{-3} e.V., n'apportaient que des contributions négligeables.

Afin de permettre une comparaison plus facile, nous avons donné au paramètre γ la valeur - 2,25 e.V., valeur qui conduit, pour la composante $\chi_z^{(1)}$ du benzène (terme de LONDON), au résultat obtenu avec la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées. Il faudra cependant se rappeler qu'en toute rigueur les résultats de la méthode des orbitales moléculaires ne sont connus qu'à un facteur multiplicatif près.

B. ANALYSE DES RESULTATS

Nous étudierons successivement les trois points suivants :

- Comparaison des deux approximations étudiées (orbitales atomiques perturbées considérées ou non comme fonctions propres des opérateurs hamiltoniens atomiques).

- Comparaison entre les deux méthodes étudiées (méthode des orbitales moléculaires L.C.A.O. simple ou méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées).

- Analyse des différents termes.

1°) Comparaison des deux approximations étudiées

Lorsque l'on suppose les orbitales atomiques perturbées fonctions propres des opérateurs hamiltoniens atomiques, il apparaît, dans le calcul, les susceptibilités atomiques χ_1. Il est commode de représenter les susceptibilités atomiques sous la forme d'une somme de deux termes, le premier, diamagnétique,

correspond à "l'étendue" des orbitales, le second, paramagnétique, est lié à l'absence de symétrie de ces orbitales autour d'un axe parallèle au champ magnétique. En réalité, cette représentation en deux termes provient de la méthode d'approximation utilisée (perturbation ou variation) et c'est leur somme qui possède un sens physique et qui d'ailleurs, comme l'a montré VAN VLECK (3), est indépendante de l'origine choisie pour réaliser le calcul.

La méthode de LONDON, qui utilise une méthode d'approche différente, donne directement un résultat indépendant de l'origine des coordonnées et ne fait pas apparaître ces deux termes. C'est en particulier ce qui se passe si l'on ne considère plus les orbitales atomiques perturbées comme orbitales propres des opérateurs hamiltoniens atomiques. Cependant, on peut remarquer que, dans ce cas, certains des termes obtenus proviennent du terme proportionnel à H dans les orbitales atomiques (fonction $P^{(1)}$) et que ce terme est lié justement à l'existence de la partie paramagnétique de la susceptibilité. C'est la raison pour laquelle nous avons, dans la formule II-41, fait apparaître deux contributions $\chi^{(a)}$ et $\chi^{(b)}$, que l'on peut faire correspondre respectivement à $\chi^{(L)}$ et $\chi^{(P)}$.

Les résultats rassemblés dans les tableaux précédents montrent alors que les contributions $\chi^{(L)}$ et $\chi^{(a)}$ sont effectivement très voisines dans tous les cas, l'écart n'atteignant pas 3 %, quelle que soit la direction.

En ce qui concerne les contributions $\chi^{(P)}$ et $\chi^{(b)}$, les résultats sont nettement plus éloignés, ces derniers étant bien

inférieurs en valeur absolue. On peut également noter que les susceptibilités $\chi^{(b)}$ sont fortement anisotropes dans le plan moléculaire alors que les susceptibilités $\chi^{(P)}$ sont isotropes dans ce plan.

Dans la suite de l'exposé, nous utiliserons les résultats obtenus en supposant que les orbitales atomiques sont fonctions propres rigoureuses, car leur interprétation physique est plus simple puisqu'ils introduisent les susceptibilités des électrons π localisés sur chaque atome de carbone.

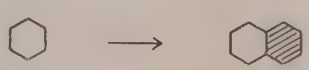
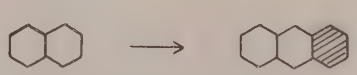
2°) Comparaison entre les deux méthodes

On observe que les "termes de LONDON" $\chi_z^{(1)}$ de la méthode des orbitales moléculaires sont très voisins des termes correspondants de la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées, l'écart ne dépassant pas 3 %.

Il faut se rappeler que la valeur de l'intégrale de résonance de la méthode des orbitales moléculaires a été choisie de telle sorte que les deux méthodes donnent pour $\chi_z^{(1)}$ la même valeur dans le cas du benzène.

La méthode des orbitales moléculaires constitue donc une bonne approximation de la méthode plus élaborée des orbitales moléculaires antisymétrisées.

On peut noter, à ce sujet, que l'accord est meilleur que si l'on utilise la méthode des orbitales moléculaires sans faire intervenir les recouvrements (approximation de HÜCKEL), ou en ne tenant compte que du premier recouvrement. Les

Méthode	Cycle ajouté	χ_z^1	χ_z^2	χ_z^3	$(\frac{1}{2}(\chi_x^3 + \chi_y^3))$
Orbitales moléculaires		- 35,10	- 0,72	- 0,84	- 0,96
		- 39,70	- 0,68	- 0,78	- 0,79
		- 30,13	- 0,74	- 0,84	- 0,84
		- 40,86	- 0,67	- 0,78	- 0,78
		- 25,54	- 0,75	- 0,85	- 0,85
		- 35,09	- 0,63	- 0,80	- 0,80
		- 34,94	- 0,73	- 0,83	- 0,83
		- 37,76	- 0,75	- 0,84	- 0,89
	1,40	- 47,61	- 0,19	- 0,30	- 0,21
		- 46,17	- 0,27	- 0,36	- 0,23
Orbitales moléculaires antisymétrisées		- 35,28	- 0,76	- 0,99	- 0,96
		- 39,07	- 0,89	- 0,96	- 0,93
		- 33,58	- 1,09	- 1,04	- 0,99
	1,40	- 37,83	- 0,33	- 0,42	- 0,43
		- 44,47	- 0,35	- 0,43	- 0,44

- TABLEAU X -

écarts atteignent alors 10 % (cf. tableau V).

En ce qui concerne les autres termes $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$, on constate que les deux méthodes conduisent à des résultats approximativement proportionnels ; l'écart en valeur absolue pouvant être attribué en partie aux approximations des formules II-33 et du tableau II, dont la répercussion peut être différente sur les deux méthodes.

3°) Analyse des différents termes

Les contributions correspondant aux électrons π localisés (col. 5 et 6) sont, comme nous l'avons vu, rigoureusement proportionnels au nombre d'atomes de carbone de la molécule.

En ce qui concerne les autres termes liés à la conjugaison, on constate que le plus important est bien le terme de LONDON, $\chi_z^{(1)}$, qui reste approximativement proportionnel au nombre de noyaux aromatiques.

Les deux autres termes $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$, dont la contribution est de l'ordre de 15 à 20 % de la susceptibilité moyenne, varient, eux, de façon approximative, proportionnelle au nombre d'atomes de carbone.

Les écarts à la proportionnalité peuvent être mis en évidence dans le tableau X qui représente la différence entre les susceptibilités de deux molécules distinctes l'une de l'autre par l'adjonction d'un cycle aromatique supplémentaire (cycle hachuré sur les formules).

On constate que l'augmentation du diamagnétisme est plus importante lorsque le cycle supplémentaire conduit à un hydrocarbure condensé. On remarque également que les contributions $\chi_z^{(3)}$ et $\frac{1}{2}(\chi_x^{(3)} + \chi_y^{(3)})$ sont sensiblement égales.

III - COMPARAISON DES RESULTATS THEORIQUES AVEC LES DETERMINATIONS EXPERIMENTALES

A. GENERALITES SUR LES DETERMINATIONS EXPERIMENTALES

Les valeurs expérimentales dont on dispose pour la plupart de ces molécules sont de deux sortes : les susceptibilités molaires moyennes $\bar{\chi}$ mesurées sur des poudres ou des liquides et les susceptibilités principales des molécules K_1, K_2, K_3 déduites de l'étude des monocristaux.

Ces grandeurs sont reliées par la relation :

$$\bar{\chi} = \frac{K_1 + K_2 + K_3}{3} \qquad \text{III-1}$$

Dans les molécules aromatiques, les susceptibilités principales K_1 et K_2 dans le plan moléculaire sont voisines et inférieures en valeur absolue à la susceptibilité K_3 normale au plan moléculaire. C'est la raison pour laquelle on définit l'anisotropie par la relation :

$$\Delta\chi = K_3 - \frac{K_1 + K_2}{2} \qquad \text{III-2}$$

La comparaison des résultats théoriques avec les résultats expérimentaux est rendue difficile par le fait que nous

n'avons calculé qu'une partie des susceptibilités principales, celle relative aux électrons π.

Depuis les travaux de PAULING (7), on attribue l'anisotropie $\Delta\chi$ des molécules aromatiques à la circulation des électrons π autour des cycles. On sait, en effet, que l'application de la formule de LANGEVIN aux six électrons tournant sur un cercle circonscrit à un noyau benzénique conduit à la valeur :

$$-6N\frac{e^2}{4mc^2}\overline{r^2} = -49,7.10^{-6} \text{ u.e.m.c.g.s.} \qquad \underline{\text{III-3}}$$

ce qui correspond à l'ordre de grandeur de l'anisotropie expérimentale du benzène.

La théorie quantique de ces "courants de cycles" proposée par LONDON a, par suite, permis d'évaluer les "anisotropies" de nombreuses molécules (8).

Cependant, l'analyse des résultats théoriques et expérimentaux (voir en particulier BERGMAN et Coll. (60), HOARAU (18), DAVIES (14)) a montré que le problème était en réalité plus complexe et que la méthode de LONDON, avec ses approximations, ne pouvait rendre compte, en fait, que d'une partie de l'anisotropie de ces molécules, ce qui était masqué par le fait que les résultats de cette méthode n'étaient connus qu'à un facteur multiplicatif près.

C'est ainsi qu'à la suite de considérations expérimentales, HOARAU (18) a été conduit à admettre que la partie de l'anisotropie du benzène calculée par LONDON devait être de l'ordre de -30.10^{-6} et bien inférieure à la valeur expérimentale voisine de

$- 60.10^{-6}$ et l'on peut noter d'ailleurs que FUJII et SHIDA (16) avaient évalué "l'anisotropie de LONDON" à $- 33.10^{-6}$ en utilisant la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées. DAILEY (19) a montré, d'autre part, comme nous le verrons dans le dernier chapitre, que ces valeurs permettaient également d'interpréter les contributions des "courants de cycle " aux constantes d'écran moléculaires des protons des molécules aromatiques.

L'écart entre ces valeurs et la valeur expérimentale peut alors être attribué :

a) aux approximations effectuées par LONDON

b) à l'anisotropie des électrons π localisés sur chaque atome de carbone

c) à l'anisotropie des liaisons σ qui, dans ces molécules, se trouvent toutes dans un même plan.

En outre, une analyse de la méthode de LONDON, faite récemment par POPLE (61), a montré que, dans ces molécules, on éliminait certains termes si l'on ne tenait pas compte simultanément des électrons σ et des électrons π par suite d'un couplage, entre les orbitales p_x, p_y et p_z d'un même atome, lié à la présence du champ magnétique.

On peut alors poser que la susceptibilité moyenne $\bar{\chi}$ et l'anisotropie $\Delta\chi$ sont formées de quatre contributions : celle des électrons π, celle des électrons σ localisés, celle des électrons σ délocalisés et celle due au couplage entre électrons.

$$\bar{\chi} = \chi_{\pi} + \chi_{\sigma\,\text{localisé}} + \chi_{\sigma\,\text{délocalisé}} + \chi_{\text{Pople}}$$

$$\Delta\chi = \Delta\chi_{\pi} + \Delta\chi_{\sigma\,\text{localisé}} + \Delta\chi_{\sigma\,\text{délocalisé}} + \Delta\chi_{\text{Pople}} \qquad \text{III-4}$$

Dans ce travail, nous avons cherché :

- D'une part, à améliorer le calcul de l'effet des courants de cycle en introduisant l'ensemble des intégrales de résonance et de recouvrement et en étendant l'utilisation de la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées aux molécules aromatiques polycycliques, de façon à obtenir des valeurs indépendantes de tout paramètre.

- D'autre part, à évaluer les différents termes négligés par LONDON. Nous avons également introduit explicitement les termes correspondant aux électrons π localisés.

Afin de pouvoir comparer ces résultats aux valeurs expérimentales, il était nécessaire de faire intervenir également les deux autres contributions.

Nous avons calculé la contribution χ_σ en utilisant des susceptibilités de liaison calculées par GUY et TILLIEU. Il faut noter cependant que ces auteurs considèrent chaque molécule comme formée de la superposition de liaisons indépendantes, alors que PESQUER (62) vient de montrer que l'application de la méthode de LONDON aux hydrocarbures saturés met en évidence une contribution supplémentaire à la susceptibilité due à la conjugaison des orbitales σ.

Enfin, nous signalons pour contribution $\chi_{\sigma\pi}$ celle calculée par POPLE (61) en utilisant un certain nombre d'approximations.

L'évaluation d'un certain nombre de ces termes présente quelques difficultés et l'anisotropie expérimentale n'étant

connue que pour quelques molécules, il a été proposé d'étudier l'incrément de délocalisation Λ introduit par PACAULT (54) et dont la définition peut être comparée à celle de l'énergie de résonance.

On sait que la susceptibilité magnétique moyenne d'un hydrocarbure ne présentant pas de doubles liaisons conjuguées peut être calculée avec une bonne précision en utilisant la loi d'additivité de PASCAL (55) :

$$\bar{\chi}_{calculé} = m\chi_C + n\chi_H + p\lambda \qquad \text{III-5}$$

où χ_C et χ_H représentent les susceptibilités magnétiques atomiques des atomes de carbone et d'hydrogène, λ l'incrément de structure caractérisant une double liaison éthylénique et m, n et p, respectivement, les nombres d'atomes de carbone, d'hydrogène et de doubles liaisons éthyléniques.

Lorsqu'un hydrocarbure possède des doubles liaisons conjuguées, la susceptibilité moyenne est supérieure, en valeur absolue, à celle calculée par la formule précédente, la différence :

$$\Lambda_{exp} = \bar{\chi}_{mesuré} - \bar{\chi}_{calculé} \qquad \text{III-6}$$

caractérisant la délocalisation électronique.

Dans notre approximation où nous ne considérons que la contribution des électrons π, l'expression théorique de l'incrément Λ est égale à la différence entre la susceptibilité moyenne des électrons π d'une molécule et la susceptibilité moyenne de p liaisons éthyléniques :

$$\wedge_{th} = \bar{\chi}_{\pi} - p\bar{\chi}_{c=c\ th} \qquad \text{III-7}$$

Cependant, il faut noter que, en toute rigueur, le passage fictif d'une structure de KEKULE à une structure réelle s'accompagne d'une modification importante de la géométrie moléculaire (contraction et dilatation des liaisons σ). A cette modification est liée, bien entendu, celle des susceptibilités des liaisons σ dont il faut tenir compte.

L'utilisation de cet incrément $\wedge$ présente un certain nombre d'avantages :

- les susceptibilités moyennes sont plus faciles à mesurer et connues avec plus de précision sur un plus grand nombre de composés que les susceptibilités principales molaires (qui nécessitent la connaissance de la structure cristalline complète, donnée par les rayons X).

- le fait d'utiliser les susceptibilités moyennes au lieu des anisotropies, élimine en grande partie les difficultés liées à l'anisotropie des liaisons σ et des électrons π localisés.

Avant d'étudier la comparaison entre $\wedge_{exp}$ et $\wedge_{th}$, dans le cas général, nous allons détailler les résultats numériques obtenus pour les molécules d'éthylène et de benzène.

B. ETHYLENE

L'éthylène étant gazeux à la température ordinaire, sa susceptibilité moyenne est sans doute connue avec une moins bonne

précision. On relève par exemple, dans la littérature, les valeurs suivantes :

$$\bar{\chi} = -15{,}3.10^{-6} \text{ (VAIDYANATHAN (56))}$$

$$= -12{,}0.10^{-6} \text{ (BITTER (57))}$$

alors que les valeurs déduites des systématiques magnétochimiques sont :

$$\bar{\chi} = -18{,}22.10^{-6} \text{ (PASCAL (55))}$$

$$\bar{\chi} = -17{,}3 .10^{-6} \text{ (PASCAL, PACAULT, HOARAU (58))}$$

Bien que les susceptibilités principales ne soient pas connues, on peut avoir une idée de l'anisotropie. A partir de l'analyse des susceptibilités principales expérimentales des hydrocarbures aromatiques, HOARAU (18) a suggéré que la moyenne des susceptibilités dans le plan moléculaire $\chi_{//}$ devait être inférieure (en valeur absolue) à la susceptibilité perpendiculaire à ce plan $\chi_{\perp}$ et que l'anisotropie $\Delta\chi = \chi_{\perp} - \chi_{//}$ étant de l'ordre de -6.10^{-6}. Un tel ordre de grandeur a été également adopté par DAVIES (14) pour l'établissement de sa systématique de liaison. Cette valeur peut également être rapprochée de l'anisotropie $\Delta\chi_{c=o} = -11{,}35.10^{-6}$ de la double liaison c=o déduite par ZÜRCHER (84) de l'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire des cétones.

Les calculs que nous avons faits concernent les seuls électrons π, il est de toute façon difficile de les comparer directement aux valeurs expérimentales. Par contre, ils doivent être comparables aux résultats obtenus, pour les électrons π, par GUY et TILLIEU qui utilisent une méthode d'approche différente.

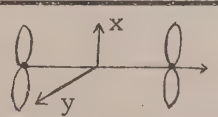
On rappelle que ces auteurs ont montré que la susceptibilité d'une molécule pouvait être calculée en ajoutant à la susceptibilité des électrons localisés (1s) celles de liaisons données par les formules du type suivant :

$$\chi_{zz} = -\frac{e^2}{2mc^2}\int\psi_o^*(x^2+y^2)\,\psi_o\,d\tau$$

$$\chi_{xx} = \chi_{yy} = -\frac{e^2}{2mc^2}\int\psi_o^*(x^2+z^2)\psi_o\,d\tau + \frac{e^2}{2mc^2}\frac{\left(\int\psi_o^*(z^2-x^2)\psi_o\,d\tau\right)^2}{\int\psi_o^*(x^2+z^2)\psi_o\,d\tau} \qquad \text{III-8}$$

où ψ_o représente une fonction d'onde d'une liaison de révolution autour de l'axe z (électrons σ).

Ils obtiennent ainsi les résultats du tableau XI pour l'ensemble des électrons σ et π (avec les fonctions d'ondes de COULSON (85)).

	χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}	$\bar{\chi}$	$\Delta\chi$
électrons σ	- 18,78	- 18,28	- 16,43	- 17,82	- 1,43
électrons π	- 4,00	- 8,88	- 3,63	- 5,50	2,25
Total	- 22,78	- 27,16	- 20,06	- 23,32	0,82

- TABLEAU XI -

Les résultats que nous avons obtenus à l'aide de la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées et de la méthode des orbitales moléculaires sont rassemblés dans les

tableaux XII et XIII.

Symboles du Tableau IX	χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}	$\bar{\chi}$	$\Delta\chi$
$\chi^{(1)}$ London	0	0	0	0	0
$\chi^{(2)}$	- 0,85	0	0	- 0,28	- 0,85
$\chi^{(3)}$	- 0,66	- 0,95	- 0,17	- 0,59	- 0,10
$\chi^{(L)}$	- 2,82	- 5,64	- 5,64	- 4,69	2,82
$\chi^{(P)}$	0	1,41	1,41	0,93	- 1,41
Total	- 4,33	- 5,19	- 4,58	- 4,63	0,45

- TABLEAU XII -

Méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées

Symboles du tableau IX	χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}	$\bar{\chi}$	$\Delta\chi$
$\chi^{(1)}$ London	0	0	0	0	0
$\chi^{(2)}$	- 0,65	0	0	- 0,22	- 0,65
$\chi^{(3)}$	- 0,51	- 0,74	- 0,15	- 0,47	- 0,06
$\chi^{(L)}$	- 2,82	- 5,64	- 5,64	- 4,69	2,82
$\chi^{(P)}$	0	1,41	1,41	0,93	- 1,41
Total	- 3,99	- 4,96	- 4,39	- 4,44	0,70

- TABLEAU XIII -

Méthode des orbitales moléculaires

On peut observer que les susceptibilités principales, la susceptibilité moyenne et l'anisotropie données par ces deux méthodes sont très voisines et que ces valeurs, quoique du même ordre de grandeur que celles calculées par GUY et TILLIEU pour les électrons π, en diffèrent légèrement. De toute façon, il est facile de voir qu'elles ne modifient pas sensiblement les valeurs obtenues par GUY et TILLIEU pour l'ensemble de la molécule.

Or, ces valeurs sont très éloignées des estimations que l'on peut faire :

- d'une part, la susceptibilité moyenne calculée est trop grande en valeur absolue,

- d'autre part, l'anisotropie calculée n'a pas un signe correct.

Il semble que ces divergences puissent être attribuées à une surestimation des valeurs théoriques des susceptibilités χ_{yy} et χ_{zz} dans le plan moléculaire.

Pour améliorer l'accord, GUY et TILLIEU ont proposé, pour l'orbitale π, de calculer le second terme de l'expression III-8 en faisant porter l'intégration séparément sur les deux demi-espaces situés de part et d'autre du plan moléculaire, l'origine des coordonnées étant prise successivement au centre de gravité électronique correspondant à ces deux demi-espaces.

Ils obtiennent alors les résultats rassemblés dans le tableau XIV.

	χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}	$\bar{\chi}$	$\Delta\chi$
électrons σ	- 18,78	- 18,28	- 16,43	- 17,82	- 1,43
électrons π	- 4,00	- 3,15	- 2,09	- 3,08	- 1,38
Total	- 22,78	- 21,43	- 18,52	- 20,90	- 2,81

- TABLEAU XIV -

Le choix de cette double origine modifie bien, dans le bon sens, les susceptibilités dans le plan moléculaire et, par conséquent, améliore les résultats concernant $\bar{\chi}$ et $\Delta\chi$. On peut noter (tableau XV) que, si l'on utilise cette modification pour le calcul des susceptibilités χ_1 des électrons π localisés sur chaque atome, on "améliore" nos résultats de façon comparable.

	χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}	$\bar{\chi}$	$\Delta\chi$
Méthode O.M.A.S. 2 origines	- 4,33	- 3,75	- 3,14	- 3,68	- 0,97
Méthode O.M. 2 origines	- 3,99	- 3,55	- 2,96	- 3,49	- 0,74

- TABLEAU XV -

Cependant, on peut remarquer que cette modification n'est pas encore suffisante pour donner un accord parfaitement satisfaisant. De plus, il ne semble pas que l'introduction de deux origines pour le calcul de la susceptibilité paramagnétique

soit justifiée théoriquement.

Pour POPLE (20), la principale raison de ce désaccord est différente. Elle serait liée à l'introduction de termes supplémentaires qui n'apparaissent pas dans l'approximation utilisée par GUY et TILLIEU qui consiste à considérer séparément chaque orbitale ou fonction d'onde de liaison.

Dans le cas de l'éthylène, le calcul de POPLE pour ces termes supplémentaires conduit aux résultats donnés dans le tableau XVI.

χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}	$\bar{\chi}$	$\Delta\chi$
12,93	21,55	12,93	15,80	- 4,31

- TABLEAU XVI -

Contribution des termes paramagnétiques de POPLE(1)

(1) voir schéma moléculaire (Tableau XI)

On constate que si ce terme semble rendre compte de façon satisfaisante de l'anisotropie, il conduit, par contre, à des effets sur les susceptibilités principales et sur les susceptibilités moyennes qui semblent beaucoup trop importants. D'ailleurs, POPLE insiste surtout, dans ses travaux, sur l'accord entre les anisotropies calculées et observées et il attribue principalement le désaccord sur les susceptibilités principales et sur les susceptibilités moyennes au calcul du terme de LANGEVIN.

Il nous semble que l'erreur sur le terme de LANGEVIN,

liée au fait que les orbitales atomiques de SLATER ne sont pas suffisamment précises, ne permet pas de combler cet écart (il faudrait, en effet, augmenter de 100 % les valeurs théoriques du terme de LANGEVIN).

Il n'est pas impossible, par contre, que les approximations utilisées par POPLE surestiment largement les valeurs attribuables à cette contribution paramagnétique calculée. POPLE utilise en effet le formalisme de LONDON en négligeant les recouvrements et introduit des termes de couplage, entre orbitales p_x, p_y et p_z d'un même atome, proportionnels au champ magnétique. Il calcule la contribution à la susceptibilité due à ces termes en appliquant la théorie des perturbations au second ordre. Ce résultat est lui-même simplifié en utilisant l'approximation de l'énergie moyenne ou contraction d'UNSÖLD avec une énergie moyenne $\overline{\Delta E}$ de 10 e.V.

Nous avons calculé cette contribution en utilisant des développements analogues à ceux préconisés par LONDON (cf. PULLMAN (11)), c'est-à-dire en prenant des orbitales moléculaires, combinaisons linéaires des orbitales hybridées sp^2 du carbone, 1s de l'hydrogène et $2p_z$ du carbone, en développant l'équation séculaire et en calculant les variations des racines en présence de champ dans l'approximation sans recouvrement (voir appendice IV).

Nous avons choisi :

$$\beta(C;sp^2 - C;sp^2) = \beta(C;sp^2 - H;1s) = - 15{,}66 \text{ e.V.}$$

$$\beta(C;p_\pi - C;p_\pi) = - 2{,}25 \text{ e.V.}$$

en accord avec les valeurs numériques de la méthode d'HOFFMANN (66) et des résultats précédents.

Nous avons remarqué que l'approximation de POPLE revient à prendre toutes les intégrales égales à - 5 e.V.

Nous avons obtenu les valeurs indiquées dans le tableau XVII. Celles-ci montrent que les approximations proposées par POPLE modifient considérablement les résultats.

χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}	$\bar{\chi}$	$\Delta\chi$
4,12	2,35	7,05	3,36	1,18

- TABLEAU XVII -

En outre, on pouvait se demander quel serait l'effet sur la molécule d'éthylène de la conjugaison des électrons σ. PESQUER (62) a, en effet, montré récemment, en adaptant la méthode de LONDON à la "théorie de HÜCKEL étendue" avec les paramètres d'HOFFMANN, que l'effet de cette conjugaison pouvait être de l'ordre de 20 % de la susceptibilité totale et ne pouvait pas, de ce fait, être négligé, à la condition de prendre en considération les interactions entre atomes non liés.

Un calcul, effectué par cet auteur (communication privée) avec les paramètres suivants :

$$\alpha(C,\ sp^2) = \alpha(H,\ 1s) = -\ 13{,}75\ e.V.$$

pour les intégrales coulombiennes

$$\beta(C,\ sp^2 - C,\ sp^2) = \beta(C,\ sp^2,\ H,1s) = \beta(H,\ 1s - H,1s) = -\ 24{,}1.\delta_{kl}$$

pour les intégrales de résonance

a donné pour résultats :

$$\chi_{xx} = 6,19.10^{-6} \text{ u.e.m.c.g.s.} \qquad \chi_{yy} = \chi_{zz} = 0$$

$$\bar{\chi} = 2,06.10^{-6} \text{ u.e.m.c.g.s.}$$

$$\Delta\chi = 6,19.10^{-6} \text{ u.e.m.c.g.s.}$$

Il est probable que la méthode utilisée surestime cette contribution, mais elle ne peut pas être négligée.

La conclusion de cette étude critique des différentes contributions à la susceptibilité magnétique de la molécule d'éthylène est qu'il semble difficile, pour l'instant, de considérer que le calcul des susceptibilités de cette molécule est un problème résolu.

On est en effet conduit, d'un point de vue théorique, à prendre en considération un certain nombre de contributions dont la somme ne reproduit pas, loin de là, les valeurs expérimentales.

En outre, on peut noter que ces contributions ont été évaluées séparément or, il est probable que les éléments de matrice correspondant aux diverses contributions d'ordre un en H interfèrent, ce qui doit introduire des termes supplémentaires dans l'expression des susceptibilités.

Il semble alors indispensable, si l'on veut établir une théorie cohérente des susceptibilités de la molécule d'éthylène, d'entreprendre un calcul dans lequel on prendrait à la fois toutes les perturbations liées à la présence du champ magnétique.

C. LE BENZENE

Dans le cas du benzène, $\bar{\chi}$ est connu avec précision et,

depuis la détermination de PACAULT, HOARAU, LUMBROSO, JOUSSOT-DUBIEN et LEMANCEAU (1), on possède les susceptibilités principales de la molécule de benzène.

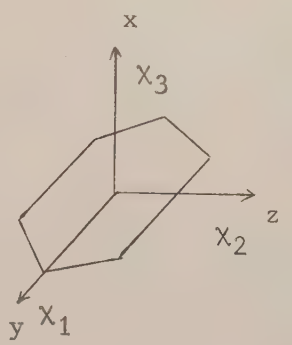
$\bar{\chi} = -54{,}8 \cdot 10^{-6}$

$\chi_1 = -34{,}9 \cdot 10^{-6}$

$\chi_2 = -34{,}9 \cdot 10^{-6}$

$\chi_3 = -94{,}6 \cdot 10^{-6}$

$\Delta\chi = -59{,}7 \cdot 10^{-6}$



On déduit, après utilisation de la systématique de PASCAL, PACAULT et HOARAU (58), la valeur de Λ :

$$\Lambda_{exp} = -14{,}9 \cdot 10^{-6}$$

Comme dans le cas de l'éthylène, nous commencerons par comparer nos résultats aux susceptibilités théoriques obtenues par BAUDET (59) en étendant la théorie de GUY et TILLIEU.

Dans le cas où l'on choisit deux origines distinctes, les résultats de ces auteurs sont reportés dans le tableau XVIII.

	χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}	$\bar{\chi}$	$\Delta\chi$
électrons σ Calcul de TILLIEU	- 44,46	- 39,18	- 39,18	- 40,94	- 5,28
électrons π Calcul de BAUDET	- 55,50	- 8,56	- 8,56	- 24,20	- 46,94
Total	- 99,96	- 47,74	- 47,74	- 65,14	- 52,22

- TABLEAU XVIII -

La comparaison avec les susceptibilités expérimentales montre que, comme dans le cas de l'éthylène, les susceptibilités, dans le plan moléculaire, sont surestimées. Ceci conduit bien entendu, à une diminution de l'anisotropie et à une augmentation de la susceptibilité moyenne théorique (en valeur absolue).

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau XIX et XX qui correspondent respectivement à la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées et à la méthode des orbitales moléculaires avec une ou deux origines pour le terme $\chi^{(P)}$.

	χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}	$\bar{\chi}$	$\Delta\chi$
$\chi^{(1)}$ London	- 34,13	0	0	- 11,37	- 34,13
$\chi^{(2)}$	- 2,12	0	0	- 0,71	- 2,12
$\chi^{(3)}$	- 1,89	- 1,67	- 1,67	- 1,72	- 0,22
$\chi^{(L)}$	- 8,46	- 16,92	- 16,92	- 14,10	8,46
$\chi^{(P)}$ (1 origine)	0	4,23	4,23	2,81	- 4,23
Total (1 origine)	- 46,60	- 14,26	- 14,26	- 25,09	- 32,24
$\chi^{(P)}$ (2 origines)	0	8,50	8,50	5,66	- 8,50
Total (2 origines)	- 46,60	- 9,99	- 9,99	- 22,24	- 36,51

- TABLEAU XIX -

Susceptibilité π du benzène
Méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées

	χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}	$\bar{\chi}$	$\Delta\chi$
$\chi^{(1)}$ London	- 34,13	0	0	- 11,37	- 34,13
$\chi^{(2)}$	- 1,56	0	0	- 0,52	- 1,56
$\chi^{(3)}$	- 1,51	- 1,27	- 1,27	- 1,35	- 0,23
$\chi^{(L)}$	- 0,84	- 16,92	- 16,92	- 14,10	8,46
$\chi^{(P)}$ (1 origine)	0	4,23	4,23	2,81	- 4,23
Total (1 origine)	- 45,67	- 13,98	- 13,98	- 24,53	- 31,68
$\chi^{(P)}$ (2 origines)	0	8,50	8,50	5,66	- 8,50
Total (2 origines)	- 45,67	- 9,69	- 9,69	- 21,67	- 35,97

- TABLEAU XX -

Susceptibilité π du benzène

Méthode des orbitales moléculaires

On peut remarquer que les termes $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ ne modifient que peu le terme $\chi^{(1)}$ de LONDON. La modification la plus importante est apportée par les termes dia et paramagnétiques $\chi^{(L)}$ et $\chi^{(P)}$ de la susceptibilité des électrons π localisés qui conduisent à une contribution proportionnelle au nombre d'atomes de carbone. Ces termes ont tendance à diminuer l'anisotropie, plutôt qu'à l'augmenter, car $\chi^{(P)}$ ne compense pas le fait que $\chi^{(L)}$ est exactement deux fois plus important dans le plan moléculaire que perpendiculairement à ce plan.

Il est facile de constater que ces résultats, relatifs

aux électrons π, tendent à écarter davantage les valeurs théoriques du plan moléculaire des valeurs expérimentales correspondantes, que ceux de BAUDET. Mais ici encore, il ne semble pas que l'accord puisse provenir d'un calcul réalisé en considérant séparément chaque liaison σ et les électrons π.

Les termes supplémentaires paramagnétiques calculés par POPLE conduisent à une contribution aux différentes susceptibilités donnée dans le tableau XXI. On peut alors remarquer que, comme dans le cas de l'éthylène, si ces valeurs semblent rendre compte, de manière plus satisfaisante, de l'anisotropie expérimentale, les susceptibilités principales, que l'on peut en déduire, sont très éloignées de la réalité.

χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}	$\bar{\chi}$	$\Delta\chi$
39,0	56,1	56,1	50,4	- 17,2

- TABLEAU XXI -

D'ailleurs, un calcul analogue à celui que nous avons effectué pour l'éthylène (appendice IV) conduit aux valeurs du tableau XXII. Il semble qu'une étude critique de ces termes soit nécessaire avant d'en tirer des conclusions sur l'interprétation des susceptibilités des molécules aromatiques.

χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}	$\bar{\chi}$	$\Delta\chi$
12,6	17,8	17,8	16,2	- 5,2

- TABLEAU XXII -

Le calcul de la contribution due à la conjugaison des électrons σ ne permet pas davantage d'interpréter les valeurs expérimentales ; on trouve en effet :

$$\chi_{xx} = 17{,}41.10^{-6} \text{ u.e.m.c.g.s.} \qquad \chi_{yy} = \chi_{zz} = 0$$

En ce qui concerne le calcul de l'incrément Λ, si on ne tient pas compte des déformations du squelette formé par les électrons σ, on doit avoir :

$$\Lambda_{th} = \bar{\chi}_{\pi_{benzène}} - 3\,\bar{\chi}_{C=C} \qquad \text{III-9}$$

soit, pour la méthode des orbitales moléculaires :

$$\Lambda_{th} = -21{,}67.10^{-6} + 10{,}47.10^{-6} = -11{,}21.10^{-6} \text{ u.e.m.c.g.s.}$$

et, pour la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées :

$$\Lambda_{th} = -22{,}25.10^{-6} + 11{,}10.10^{-6} = -11{,}14.10^{-6} \text{ u.e.m.c.g.s.}$$

Si l'on n'avait tenu compte que du terme de LONDON, on aurait obtenu :

$$\Lambda_{th} = 1/3\ \chi^{(1)} = -11{,}37.10^{-6} \text{ u.e.m.c.g.s.}$$

On voit donc que les différents termes que nous avons ajoutés n'apportent que peu de modifications sur les incréments Λ. Ce résultat était prévisible après ce que nous avons dit au sujet de l'importance des différentes contributions puisque la plus importante, qui provient de la susceptibilité des électrons π localisés, s'élimine puisqu'elle est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone.

On peut se demander si l'écart entre ces valeurs et la

valeur expérimentale résulte des approximations qui subsistent dans le calcul des contributions négligées ou encore de la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées elle-même. Il est encore difficile, dans l'état actuel du problème, de répondre à cette question. On peut noter à ce sujet que les fréquences spectrales calculées par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées (dans l'approximation de GOEPPERT-MAYER et SKLAR, que nous avons utilisée) sont assez éloignées des valeurs expérimentales et que l'on préfère, dans ce cas, les méthodes semi-empiriques de PARISER-PARR-POPLE. Nous avons préféré garder cette première méthode par suite de l'importance des interactions entre atomes non voisins que nous avons soulignée au début de ce chapitre (un grand nombre de ces interactions est en effet négligé dans les méthodes du type PARISER-PARR-POPLE). Il faut également observer que l'erreur sur le calcul des susceptibilités doit être plutôt comparable à l'erreur sur l'énergie totale des électrons π qu'à celle sur les fréquences qui correspond à des différences entre deux grands nombres.

D. COMPARAISON DES SUSCEPTIBILITES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DES MOLECULES AROMATIQUES.

Après ce que nous venons de dire sur les molécules d'éthylène et de benzène, il apparaît que l'on ne peut pas s'attendre à un excellent accord dans notre approximation où nous nous sommes contentés d'étudier les électrons π.

Nous avons vu, en effet que, d'une part, l'exaltation théorique Λ était trop faible (de l'ordre de 30 %) et que, d'autre part, l'utilisation de nos résultats, associés aux suscepti-

bilités des électrons σ données par la théorie de GUY et TILLIEU, surestimait la susceptibilité dans le plan moléculaire, ce qui a pour effet de réduire l'anisotropie théorique.

Les deux tableaux suivants montrent que ces deux observations peuvent être étendues aux autres molécules aromatiques.

Dans le tableau XXIII sont reportées les valeurs de Λ expérimental ; elles ont été déterminées en utilisant les susceptibilités moyennes, données dans les mémoires cités en référence, et la systématique de PASCAL, PACAULT et HOARAU (67).

Ces valeurs sont comparées aux exaltations théoriques suivantes calculées à partir de nos résultats sur les seuls électrons π :

$\Lambda_{O.M.A.S.}$ = Calcul par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées.

$\Lambda_{O.M.}$ = Calcul par la méthode des orbitales moléculaires.

$\Lambda^{(1)}_{O.M.A.S.}$ = Calcul par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées, en ne tenant compte que du terme $\chi^{(1)}$ de LONDON.

On constate (figure 1) que ces valeurs sont bien proportionnelles aux valeurs expérimentales mais que l'écart est voisin de 30 %.

Dans le tableau XXIV, nous avons reporté les susceptibilités et l'anisotropie théorique correspondant à la somme, de la susceptibilité des électrons π, calculée par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées, et de la susceptibilité des élec-

Molécules	Référence	$\Lambda_{exp.}$	$\Lambda_{O.M.A.S.}$	$\Lambda_{O.M.}$	$\Lambda^{(1)}_{O.M.A.S.}$
Benzène	39	- 14,9	- 11,14	- 11,20	- 11,37
Naphtalène	40, 41 42, 43	- 29,7	- 22,43	- 22,60	- 23,13
Anthracène	40, 41 43, 44	- 46,2	- 34,93	- 35,55	- 36,16
Phénanthrène	41, 45 42, 43	- 43,8	- 33,21	- 32,43	- 34,33
Pyrène	41, 42 43	- 64,2	- 47,70	- 47,60	- 49,15
Naphtacène	48	- 63,0		- 48,79	
Chrysène	41, 42 43	- 60,8		- 43,78	
Biphényl	46, 47	- 38,6	- 21,53	- 18,10	- 22,22

- TABLEAU XXIII -

Molécules	χ_{zz}	χ_{xx}	χ_{yy}	$\Delta\chi_{th.}$	$\Delta\chi_{exp.}$	Réf.
Benzène	- 90,13	- 53,15	- 53,15	- 36,98	- 59,7	39
Naphtalène	- 158,11	- 84,12	- 84,07	- 74,01	- 115,20	41
Anthracène	- 228,95	- 114,44	- 114,57	- 114,45	- 180,60	44
Phénanthrène	- 223,60	- 114,58	- 114,55	- 109,03	- 168,15	45
Pyrène	- 281,15	- 126,96	- 127,54	- 153,90	- 250,35	42

- TABLEAU XXIV -

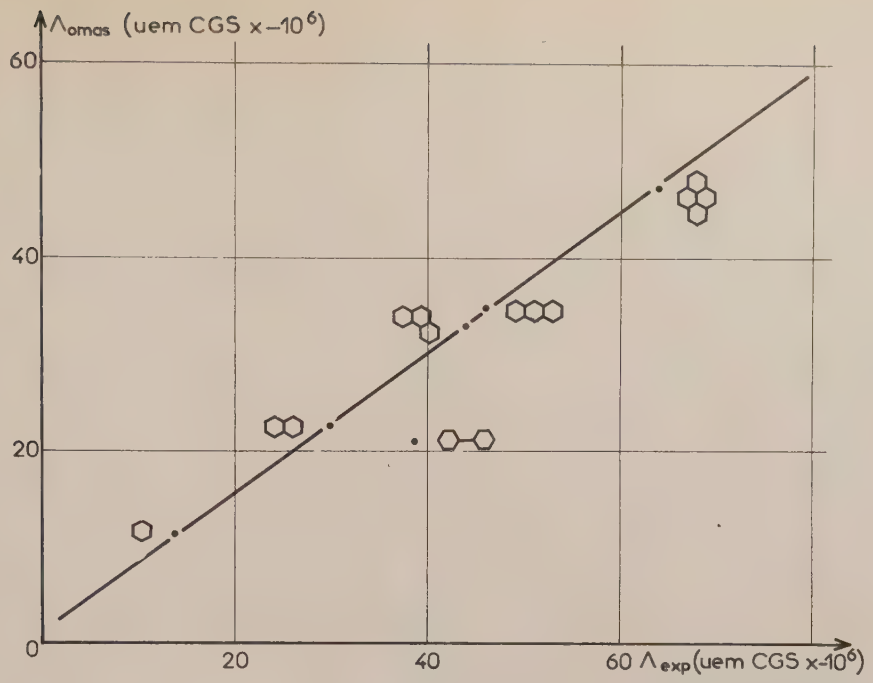


FIGURE 1

trons σ, déduite de la systématique théorique de GUY et TILLIEU. Ces anisotropies sont comparées aux anisotropies expérimentales $\Delta\chi_{exp}$.

Il est possible que la contribution introduite par POPLE améliore les résultats, notamment en ce qui concerne les susceptibilités dans le plan moléculaire et l'anisotropie. Cependant, nous avons vu que les approximations faites par cet auteur ne conduisent pas à des valeurs suffisamment précises. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas utilisé la formule qu'il a proposée pour les molécules aromatiques (20).

En outre, nous n'avons pas évalué l'effet de la conjugaison des électrons σ.

Il serait, ici encore, important de réaliser, pour ces molécules, des calculs complets tenant compte de toutes les perturbations et traitant de l'ensemble des électrons.

- SECONDE PARTIE -

CONSTANTES D'ECRAN NUCLEAIRES

- CHAPITRE IV -

ETUDE DES CONSTANTES D'ECRAN NUCLEAIRES DES PROTONS DES MOLECULES AROMATIQUES

--- oOo ---

I - GENERALITES - HISTORIQUE

On sait que l'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire montre que le champ magnétique, auquel est soumis un noyau p d'une molécule donnée, n'est pas rigoureusement égal au champ magnétique H extérieur, mais à un champ magnétique local légèrement plus faible de la forme :

$$H_{local} = H(1 - \sigma_p) \qquad \text{IV-1}$$

σ_p est appelée "constante d'écran" du proton p

On attribue cet effet au champ (opposé) créé par les moments diamagnétiques induits de la molécule.

L'énergie due à l'interaction des moments magnétiques μ_p des noyaux et du champ magnétique H est alors de la forme :

$$E = - \sum_p \mu_p H (1 - \sigma_p) = - \sum_p \mu_p H + \sum_p \sigma_p \mu_p H \qquad \text{IV-2}$$

Les constantes d'écran des protons (de l'ordre de 30.10^{-6}) sont des grandeurs sans unité exprimées en partie par million qui sont liées aux particularités de la structure moléculaire au voisinage de ces protons et à la direction du champ. Ce sont des tenseurs de composantes principales σ_1, σ_2 et σ_3. La valeur de la constante d'écran mesurée est alors une valeur moyenne :

$$\bar{\sigma}_p = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} \qquad \text{IV-3}$$

C'est ainsi que la circulation des électrons π autour des cycles aromatiques, correspondant à ce que l'on appelle souvent les "courants de cycle", est responsable d'une contribution caractéristique à la constante d'écran. C'est l'étude théorique de cette contribution qui nous intéressera dans ce travail. Elle a été évaluée pour la première fois en utilisant le modèle classique de PAULING (7) par BERNSTEIN, SCHNEIDER et POPLE (71).

Nous avons indiqué, au chapitre précédent, que, dans le modèle de PAULING, la contribution de LANGEVIN conduisait à une anisotropie molaire :

$$\Delta\chi = \frac{3\,Ne^2\,r^2}{2mc^2} \qquad \text{IV-4}$$

Dans l'approximation où le champ induit $\sigma_p H$ peut être calculé en assimilant le moment magnétique à un dipole $\Delta\chi_\pi . H$ situé au centre du noyau benzénique, on trouve que la contribution du courant de cycle à la constante d'écran moyenne d'un proton situé dans le plan du cycle à la distance R du centre est :

$$\bar{\sigma}_p = \frac{\sigma_p}{3} = \frac{\Delta\chi_\pi}{3NR^3} \qquad \text{IV-5}$$

L'application de cette formule présente cependant des difficultés, car les résultats sont sensiblement différents suivant que l'on prend pour r le côté de l'hexagone benzénique ou une distance telle que la surface du cercle décrit par les électrons π, πr^2, soit égale à la surface du cycle benzénique. De toute façon, les résultats semblaient supérieurs aux valeurs expérimentales, ce qui a conduit WAUGH et FESSENDEN (72) à chercher à améliorer ce modèle. Ils ont proposé notamment de décomposer ce courant de cycle en deux courants situés de part et d'autre du plan moléculaire.

POPLE (73) proposa de calculer $\Delta\chi_\pi$ en utilisant la théorie de LONDON (8) cependant, comme nous l'avons vu, les résultats sont proportionnels à un paramètre β, si bien que si cette méthode est intéressante pour évaluer les rapports des constantes d'écran, elle ne permet pas de comparer les constantes d'écran théorique et expérimentale elles-mêmes.

Mac WEENY (74) a montré que l'on pouvait simplement adapter la méthode de LONDON au calcul direct des constantes d'écran des protons des molécules aromatiques. Il suffit de remplacer l'expression du potentiel vecteur dont dérive le champ magnétique uniforme H par une expression tenant compte du champ créé par un moment μ_p :

$$\vec{A}_p = \frac{1}{2} H \wedge \vec{r}_p + \frac{\vec{\mu}_p \wedge \vec{r}_p}{r_p^3} \qquad \text{IV-6}$$

Il obtient alors, dans le cas du benzène, une expression de la forme :

$$\bar{\sigma} = \frac{\Delta\chi_{\pi}}{3NR^3}\,\eta \qquad \eta = 1 + \frac{9}{8}\,\frac{1}{r^2} + \frac{843}{128\,r^6} + \ldots \qquad \text{IV-7}$$

mais le résultat est, de toute façon, proportionnel au paramètre β.

Il en est de même pour les calculs de MEMORY, PARKER et HALSEY (75) qui ont appliqué la théorie de Mac WEENY à des hydrocarbures aromatiques plus complexes.

JONATHAN, GORDON et DAILEY (76) obtiennent une formule analogue pour les hydrocarbures condensés :

$$\bar{\sigma} = \frac{\Delta\chi_{\pi}}{3N} \sum_{r} \rho_r^2\, K \qquad \text{IV-8}$$

où $\Delta\chi_{\pi}$ est l'anisotropie classique du benzène,

ρ_r, un rapport de l'intensité du courant du cycle calculé à partir des anisotropies de la méthode de LONDON à celle du courant de cycle du benzène,

K, un facteur dépendant de la distance au proton donnée dans les tables de JOHNSON et BOVEY (77).

DAILEY (78) fait alors remarquer que, si l'on utilise pour $\Delta\chi_{\pi}$ la valeur expérimentale ($-59{,}7.10^{-6}$ u.e.m.c.g.s.), ou même la valeur classique de la formule IV-4 ($-49{,}7.10^{-6}$ u.e.m. c.g.s.), les résultats sont trop élevés alors que, comme nous l'avons vu, le calcul de l'anisotropie de LONDON du benzène par des méthodes non empiriques telles que la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées conduit à une valeur guère supérieure à -30.10^{-6} u.e.m.c.g.s. Il obtient le meilleur accord avec l'ensemble des valeurs expérimentales en prenant $\Delta\chi_{\pi} = -32{,}1.10^{-6}$ u.e.m.c.g.s. Ceci le conduit d'une part, à confirmer que l'anisotropie de LONDON ne constitue qu'une partie de l'anisotropie

magnétique des molécules aromatiques et, d'autre part, à admettre que l'effet de l'anisotropie des liaisons σ et des électrons π localisés, invoqué pour expliquer l'écart entre cette valeur et la valeur expérimentale, est faible en ce qui concerne les constantes d'écran.

Il nous a semblé intéressant d'adapter la théorie de Mac WEENY à la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées de façon à calculer les constantes d'écran des protons des molécules à noyaux condensés, afin de comparer ces résultats "non empiriques" à ceux déduits de la formule IV-8.

Nous avons également étudié l'influence des interactions entre atomes voisins, l'influence de la structure moléculaire et celle de la charge effective comme cela a été fait pour l'anisotropie magnétique.

II - THEORIE DE LONDON-MAC WEENY

Nous allons exposer, dans un premier paragraphe, la théorie proposée par Mac WEENY, qui est une extension de la méthode des orbitales moléculaires. Nous verrons ensuite comment cette théorie peut facilement être adaptée à la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées.

A. METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES

L'extension de la méthode de LONDON au calcul des constantes d'écran, proposée par Mac WEENY, consiste, comme nous l'avons dit, à remplacer le potentiel vecteur utilisé par LONDON par le

potentiel vecteur :

$$\vec{A}_p = \frac{1}{2}\vec{H} \wedge \vec{r}_p + \frac{\vec{\mu}_p \wedge \vec{r}_p}{r_p^3} \qquad \text{IV-9}$$

qui tient compte du champ produit par le moment nucléaire μ_p, l'origine des coordonnées étant prise au noyau.

Le développement des calculs est tout à fait analogue à celui exposé dans la première partie. C'est la raison pour laquelle nous ne le reprendrons pas intégralement. Nous nous contenterons de mettre en évidence les différences entre les deux calculs.

Indiquons tout de suite que ces calculs seront effectués en ne prenant en considération que le terme correspondant à celui que nous avons appelé terme de LONDON (terme 1 de la première partie) et que nous avons tenu compte de toutes les interactions entre orbitales atomiques prises deux à deux avec des approximations semblables à celles de la première partie.

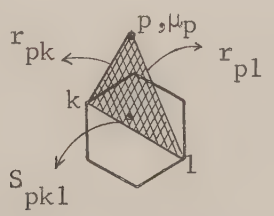
Dans les différents développements, il ne sera nécessaire de retenir que les termes en μ_p, H et $\mu_p H$. Dans ces conditions, tout revient, dans la méthode des orbitales moléculaires, à remplacer les intégrales de résonance $\mathcal{H}_{kl}(H,\mu_p)$ et les intégrales de recouvrement $\mathcal{S}_{kl}(H,\mu_p)$ par les expressions :

$$\mathcal{H}_{kl}(H,\mu_p) = e^{-\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{pk} - \vec{A}_{pl})\cdot(\frac{\vec{r}_k + \vec{r}_l}{2})} \mathcal{H}_{kl}$$

$$\mathcal{S}_{kl}(H,\mu_p) = e^{-\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{pk} - \vec{A}_{pl})\cdot(\frac{\vec{r}_k + \vec{r}_l}{2})} \mathcal{S}_{kl} \qquad \text{IV-10}$$

$\mathcal{H}_{kl}$ et $\mathcal{S}_{kl}$ étant les intégrales correspondantes en l'absence de perturbation. On montre facilement que l'argument de l'exponentielle s'écrit :

$$\frac{ie}{\hbar c}\left(S_{pkl}\ H + S_{pkl}\ \left(\frac{1}{r_{pk}^3} + \frac{1}{r_{pl}^3}\right)\mu_p\right) \qquad \text{IV-11}$$



Dans cette expression, S_{pkl} représente la surface orientée du triangle pkl, formée par l'origine p des coordonnées prise au proton p et les centres des deux atomes de carbone k et l ; r_{pk} et r_{pl}, les rayons vecteurs définissant les positions de k et l.

Il faut alors résoudre le système d'équations :

$$\sum_k c_k \left\{\mathcal{H}_{kl}(H,\mu_p) - E(H,\mu_p)\ \mathcal{S}_{kl}(H,\mu_p)\right\} = 0 \qquad \text{IV-12}$$

Dans la méthode des orbitales moléculaires, il suffit de déterminer l'énergie $E(H,\mu_p)$ jusqu'au terme en $\mu_p H$, la connaissance des coefficients c_k perturbés n'étant pas indispensable.

Cependant, nous allons voir que les orbitales moléculaires perturbées interviendront dans les développements de la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées. C'est la raison pour laquelle nous avons résolu le système précédent en utilisant une méthode analogue à celle déjà décrite dans le calcul de l'anisotropie magnétique. C'est-à-dire que nous avons décomposé le système précédent en plusieurs systèmes : indépendants des perturbations, en μ_p, en H et en $\mu_p H$, que nous avons résolus successivement.

La constante d'écran relative au noyau p est alors, comme nous l'avons dit, l'opposé du coefficient du terme en $\mu_p H$ dans le développement de l'énergie $E(H,\mu_p)$.

On peut noter également qu'avec la forme du potentiel vecteur choisi (IV-9), les orbitales atomiques ne satisfont plus exactement à l'invariance de jauge ce qui introduit, dans la théorie, une approximation supplémentaire.

B. METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES ANTISYMETRISEES

On utilise les orbitales moléculaires déterminées ci-dessus jusqu'au terme en $\mu_p H$ pour former la fonction d'onde moléculaire antisymétrisée et normalisée $\psi(H,\mu_p)$. L'énergie s'écrit alors :

$$E(H,\mu_p) = \int \psi^*(H,\mu_p) \mathcal{H}(H,\mu_p) \psi(H,\mu_p) d\tau \qquad \text{IV-13}$$

On sait que pour n électrons, cette expression devient :

$$E(H,\mu_p) = \sum_{a}^{n/2} (2\,\epsilon_a + \gamma_{aa}) + \sum_{a=1}^{n/2} \sum_{b>a}^{n/2} (4\,\gamma_{ab} - 2\delta_{ab}) \qquad \text{IV-14}$$

Les intégrales moléculaires ϵ, δ et γ ayant des significations analogues à celles données précédemment (formules II-46 et II-47).

Les seules différences viennent de l'existence d'un terme en $\mu_p H$ dans les coefficients $c_{a,k}$ (formules II-49 et II-51) et de l'existence d'un terme en $\mu_p H$ dans le développement de l'exponentielle de LONDON qui multiplie les intégrales (N/kl) et (kl/mn) (formules II-57 et II-58).

III - RESULTATS

Nous envisageons successivement :

- l'influence de quelques approximations sur les constantes d'écran des molécules de benzène et de naphtalène.

- les résultats obtenus pour l'ensemble des molécules étudiées correspondant d'une part, à des molécules régulieres et, d'autre part, aux molécules réelles.

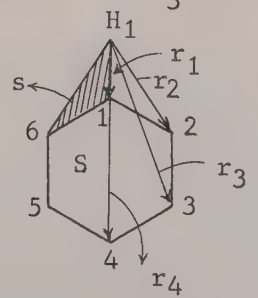
- la comparaison avec les résultats expérimentaux.

A. INFLUENCE DE QUELQUES APPROXIMATIONS

Dans le cas du benzène, ce travail a été facilité par le fait que, comme nous l'avons montré (32), si l'on ne considère que les termes de LONDON pour l'anisotropie diamagnétique $\Delta\chi$ ou de LONDON-Mac WEENY pour la constante d'écran nucléaire $\bar{\sigma}$, on obtient deux quantités proportionnelles :

$$\frac{\Delta\chi}{\bar{\sigma}} = -\frac{3S}{Q}$$

$$\text{avec } Q = 2\left[-\frac{S}{r_1^3} + \frac{1}{r_2^3}\left(\frac{S}{6} - s\right) + \frac{1}{r_3^3}\left(\frac{S}{2} + s\right) + \frac{1}{r_4^3}\left(\frac{S}{3} - s\right)\right] \qquad \text{IV-15}$$



où S est la surface du cycle benzénique,

s, la surface du triangle formé par le proton H_1 et les atomes 1 et 6,

r_1, r_2, r_3 et r_4 les distances du proton H_1 aux atomes de carbone 1, 2, 3 et 4.

Si $\Delta\chi$ molaire est exprimé en unité électromagnétique c.g.s. multipliée par 10^6 et $\bar{\sigma}$ en partie par million, on trouve :

$$\Delta\chi = - \bar{\sigma}.11,98 \qquad \text{IV-16}$$

Cette proportionnalité, due à la configuration géométrique de la molécule de benzène, peut être vérifiée dans tous les cas où l'on fait intervenir le principe de la théorie de LONDON qui consiste à partir de fonctions d'ondes atomiques perturbées par un champ magnétique de la forme :

$$\varphi = \varphi_o \, e^{\frac{ie}{\hbar c} \vec{A}_p . \vec{r}}$$

et à utiliser les approximations décrites précédemment pour mettre en facteur les exponentielles du type :

$$e^{- \frac{ie}{\hbar c} (\vec{A}_{pk} - \vec{A}_{pl}) . (\frac{\vec{r}_k + \vec{r}_l}{2})}$$

dans les diverses intégrales de la méthode des orbitales moléculaires ou de la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées (formule II-49).

Il s'ensuit que les résultats obtenus pour l'anisotropie magnétique du benzène peuvent être transposés au cas des constantes d'écran nucléaires de cette molécule.

On observe que : (voir chapitre III, p. 52 à 64)

- une variation de 1 % de la charge effective entraînerait une variation de 2 % environ de la constante d'écran (méthode des O.M.A.S.)

- l'approximation proposée par SKLAR pour le calcul des intégrales à 3 et 4 centres conduit à de meilleurs résultats que celle proposée par MULLIKEN, si on les compare au résultat obtenu avec les intégrales polycentriques donné par KARPLUS et SHAVITT (29)(méthode des O.M.A.S.)

- une imprécision de 1 % sur la longueur d'une liaison C-C ou C-H introduirait une erreur de 0,8 % (méthodes des O.M. et des O.M.A.S.). (Une étude complémentaire nous a montré en outre qu'une imprécision de 1 % sur la longueur des liaisons C-H introduirait une erreur de 2 %, alors que l'anisotropie magnétique théorique ne dépendait pas explicitement de cette distance).

- L'effet des interactions entre atomes non voisins n'est pas négligeable (méthode des O.M.)

Ce dernier effet a également été étudié dans le cas du naphtalène.

Le tableau XXV donne les rapports des constantes d'écran ($\rho_{\sigma 1}$ et $\rho_{\sigma 2}$), des protons 1 et 2 du naphtalène à la constante d'écran du benzène, obtenus par la méthode des orbitales moléculaires lorsque l'on introduit successivement les interactions de plus en plus faibles correspondant aux intégrales de recouvrement indiquées dans la première colonne. Dans la dernière colonne, a été indiquée la différence $\delta = \sigma_1 - \sigma_2$ (calculée en prenant, comme dans les chapitres précédents, $\beta = \gamma = -2{,}25$ e.V.).

Ce tableau montre que l'effet de ces interactions se fait sentir jusqu'à la valeur $\delta_{kl} = 0{,}0171$ qui correspond à l'interaction entre deux atomes de carbone situés en para l'un par rapport à l'autre.

δ_{kl}	$\rho_{\sigma 1}$	$\rho_{\sigma 2}$	$\delta = \sigma_1 - \sigma_2$
1	1,25	1,12	0,30
0,2569	1,35	1,19	0,29
0,0378	1,24	1,12	0,29
0,0171	1,22	1,12	0,26
0,0022	1,21	1,11	0,26
0,0006	1,21	1,11	0,26
0,0001	1,21	1,11	0,26
$< 10^{-4}$	1,21	1,11	0,26

- TABLEAU XXV -

B. RESULTATS OBTENUS

Ces calculs ont été effectués en prenant pour charge effective des atomes de carbone la valeur Z = 3,18.

1°) Molécules "régulières"

Les modèles moléculaires utilisés pour effectuer les calculs sont formés de liaisons C-C et C-H égales respectivement à 1,40 Å et à 1,08 Å.

Dans le tableau XXVI, nous avons présenté les résultats sous forme du rapport ρ_p de la constante d'écran du proton p à la constante d'écran du proton de la molécule de benzène,

$$\rho_p = \frac{\bar{\sigma}_p}{\sigma_{C_6H_6}} \qquad \text{IV-17}$$

ceci de façon à permettre la comparaison entre les résultats des

diverses méthodes utilisées ou citées.

Les rapports ρ_p relatifs à la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées ont été évalués comme dans le cas de l'anisotropie en partant d'orbitales moléculaires déterminées en tenant compte de toutes les interactions. Dans le calcul final, toutes les intégrales atomiques dont la valeur était supérieure à 0,01 e.V. ont été retenues.

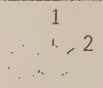
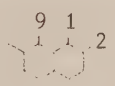
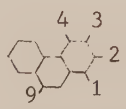
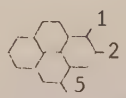
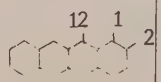
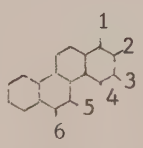
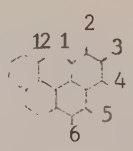
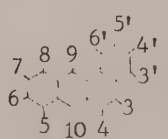
En ce qui concerne la méthode des orbitales moléculaires, les résultats notés ρ_{p_1} correspondent à des calculs utilisant les approximations de la méthode de HÜCKEL où toutes les intégrales de recouvrement sont négligées (nos résultats confirment les calculs faits antérieurement par MEMORY, PARKER et HALSEY (75)), alors que pour les résultats notés ρ_{p_2}, on fait intervenir toutes les interactions.

On constate que tous ces résultats sont voisins et, en particulier, que l'accord entre ρ_p et ρ_{p_2} est, dans la majorité des cas, bien inférieur à 5 %.

On peut donc en conclure que la méthode des orbitales moléculaires est une bonne approximation de la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées si l'on tient compte de toutes les interactions.

2°) Molécules réelles

Dans le tableau XXVII, nous comparons les constantes d'écran des différents protons calculées par la méthode des orbitales moléculaires et par la méthode des orbitales moléculaires

Molécules	Proton	O.M.A.S.	O.M.	
		ρ_p *	ρ_{p_1} *	ρ_{p_2} *
Benzène	1	1	1	1
Naphtalène 	1	1,198	1,25	1,21
	2	1,107	1,12	1,11
Anthracène 	1	1,249	1,38	1,27
	2	0,968	1,19	1,00
	9	1,541	1,70	1,56
Phénanthrène 	1	1,259	1,36	1,23
	2	1,143	1,23	1,14
	3	1,149	1,22	1,14
	4	1,385	1,51	1,35
	9	1,204	1,27	1,15
Pyrène 	1	1,528	1,59	1,55
	2	1,472	1,46	1,45
	5	1,279	1,34	1,28
Naphtacène 	1	1,246	1,38	1,28
	2	1,080	1,18	1,12
	12	1,662	1,79	1,67
Chrysène 	1	1,289	1,42	1,27
	2	1,178	1,26	1,17
	3	1,191	1,28	1,17
	4	1,423	1,55	1,40
	5	1,409	1,53	1,37
	6	1,279	1,41	1,25
Benzophénanthrène 	1	1,702	2,12	1,78
	2	1,194	1,30	1,22
	3	1,144	1,25	1,19
	4	1,249	1,40	1,28
	5	1,399	1,39	1,26
	6	1,449	1,39	1,26
Benzanthracène 	6'	1,425	1,49	1,38
	5'	1,156	1,20	1,13
	4'	1,133	1,18	1,13
	3'	1,223	1,30	1,21
	3	1,066	1,18	1,08
	4	1,218	1,23	1,12
	5	1,237	1,38	1,30
	6	1,126	1,19	1,16
	7	1,132	1,19	1,16
	8	1,281	1,39	1,30
	9	1,706	1,78	1,64
	10	1,549	1,65	1,52

- TABLEAU XXVI -

* On peut obtenir un ordre de grandeur de la constante d'écran nucléaire σ_p en multipliant ρ_p et ρ_{p_2} par 2,80, ρ_{p_1} par 2,32, ce qui correspond au cas où $\beta = \gamma = -2,25$ e.V.

Molécules	Protons	Structure "régulière"		Structure "réelle"		Réf.
		$\sigma_{O.M.A.S.}$	$\sigma_{O.M.}$	$\sigma_{O.M.A.S.}$	$\sigma_{O.M.}$	
Benzène	1	2,80	2,80	2,80	2,80	
Naphtalène	1	3,35	3,38	3,10	3,23	(52)
	2	3,10	3,10	2,89	3,01	
Anthracène	1	3,50	3,58	3,16	3,39	(52)
	2	2,71	2,81	2,73	2,98	
	9	4,32	4,37	4,30	4,36	
Phénanthrène	1	3,52	3,45	3,66	3,47	(53)
	2	3,20	3,21	3,15	3,10	
	3	3,22	3,21	3,33	3,18	
	4	3,88	3,79	3,94	3,45	
	9	3,37	3,23	3,29	3,25	

- TABLEAU XXVII -

Molécules	Protons	σ_p O.M.A.S.	δ_p O.M.A.S.	δ_p exp.	δ_p Dailey	Réf. Exp.
Benzène	1	2,802	0	0	0	(79)
Naphtalène	1	3,357	0,555	0,54	0,51	(80)
	2	3,102	0,300	0,19	0,25	
Anthracène	1	3,502	0,700	0,63	0,69	(80)
	2	2,714	-0,088	0,12	0,34	
	9	4,320	1,518	1,11	1,11	
Phénanthrène	1	3,528	0,726	0,84		(82)
	2	3,203	0,401	0,54		
	3	3,222	0,420	0,60		
	4	3,881	1,079	1,66	0,84	
	9	3,375	0,573	0,44	0,60	
Pyrène	1	4,282	1,480	0,89	0,94	(80)
	2	4,125	1,323	0,72	0,68	
	5	3,585	0,783	0,79	0,85	
Chrysène	1	3,612	0,810	0,65		(75)
	2	3,303	0,501	0,26		
	3	3,338	0,536	0,34		
	4	3,990	1,188	1,38		
	5	3,949	1,147	1,31		
	6	3,586	0,784	0,63		
Naphtacène	1	3,493	1,382	0,73		(81)
	2	3,027	0,225	0,23		
	12	4,659	1,857	1,36		
Benzophénanthrène	1	4,771	1,969	1,87		(81)
	2	3,347	0,545			
	3	3,207	0,405			
	4	3,500	0,698			
	5	3,922	1,120			
	6	4,061	1,259			
Benzanthracène	6'	3,993	1,191	1,48		(75)
	5'	3,241	0,439			
	4'	3,172	0,374			
	3'	3,428	0,626			
	3	2,987	0,185	0,26		
	4	3,415	0,613	0,44		
	5	3,467	0,665			
	6	3,157	0,355			
	7	3,174	0,372			
	8	3,591	0,789			
	9	4,783	1,981	1,75		
	10	4,342	1,540	0,96		

- TABLEAU XXVIII -

antisymétrisées pour des molécules régulières d'une part et en tenant compte de la structure réelle du squelette carboné déterminée aux rayons X (52, 53) d'autre part. Les liaisons C-H sont toujours supposées dans le plan moléculaire et de longueur égale à 1,08 Å.

On constate que les résultats sont dans l'ensemble assez cohérents, mais que cependant les écarts ne sont pas toujours négligeables.

(Les calculs de la méthode des orbitales moléculaires ont été réalisés en tenant compte de toutes les interactions supposées proportionnelles aux intégrales de recouvrement et en prenant pour le paramètre γ, correspondant à une distance C-C égale à 1,40 Å, la valeur $\gamma = -2{,}25$ e.V.)

C. COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

La comparaison avec les résultats expérimentaux est rendue plus facile si l'on calcule le déplacement chimique δ_p par rapport à un proton du benzène :

$$\delta_p = \sigma_p - \sigma_{C_6H_6} \qquad \text{IV-18}$$

Pour effectuer cette comparaison, nous n'avons retenu que les résultats de la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées, car ils sont indépendants de tout paramètre, alors que ceux de la méthode des orbitales moléculaires ne sont connus qu'à un facteur multiplicatif près.

Nous avons reporté, dans le tableau XXVIII, la contribution à la constante d'écran σ_p théorique des différents protons

p, calculée par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées, le déplacement chimique δ_p par rapport au benzène, le déplacement chimique expérimental correspondant (les valeurs données sont extraites des articles de DAILEY (78) et de MEMORY, PARKER et HALSEY (75) dont les références sont indiquées dans la dernière colonne) ainsi que le déplacement chimique déduit de la formule IV-8 proposée par DAILEY en prenant $\Delta\chi = - 30.10^{-6}$ u.e.m.c.g.s.

On observe un accord satisfaisant entre nos résultats et ceux de cette dernière colonne pour les molécules de naphtaléine, d'anthracène et de phénanthrène. L'accord est moins bon pour le pyrène. Il semble cependant que ces résultats confirment la suggestion de DAILEY de poser $\Delta\chi$ voisin de 30.10^{-6}, si l'on veut utiliser la formule IV-8.

En ce qui concerne la comparaison théorie-expérience, l'accord est plus ou moins satisfaisant suivant les cas. On peut remarquer à ce sujet que les déplacements chimiques δ_p correspondent à des différences, l'erreur relative sur ces déplacements est environ trois fois plus grande que sur les constantes d'écran σ_p ou sur les rapports ρ_p. Or, nous avons vu que les différentes approximations introduisaient sur les constantes d'écran σ_p des incertitudes de l'ordre de quelques %. En particulier, les différences obtenues dans les calculs relatifs aux structures régulières et aux structures réelles peuvent dépasser 5 %.

Il ne faut donc pas s'étonner si les écarts entre la théorie et l'expérience atteignent souvent 20 %, surtout si l'on note que les déplacements chimiques observés dépendent eux-mêmes

des conditions expérimentales et en particulier des effets de solvant.

En outre, nous n'avons pas tenu compte des interactions stériques entre atomes d'hydrogène voisins tels que les hydrogène 1 et 12 du benzophénanthrène (voir tableau XXVI) qui modifient certainement la structure moléculaire et pour lesquels nos calculs sont certainement insuffisants.

Enfin, il n'est pas impossible que les termes analogues à ceux envisagés précédemment dans l'étude de l'anisotropie magnétique puissent modifier les résultats bien que, comme l'a fait remarquer DAILEY, leur rôle semble être moins important dans le cas des constantes d'écran.

—— oOo ——

C O N C L U S I O N

——— oOo ———

Le but initial de la première partie de notre travail était de préciser la valeur des susceptibilités magnétiques des électrons π des molécules aromatiques. A cet effet, nous avons, en premier lieu, essayé de faire une étude critique du "terme de LONDON" $\chi^{(1)}$ qui joue un rôle particulièrement important dans ces molécules. Cette étude a été faite par la méthode des orbitales moléculaires et par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées. Elle a mis en évidence l'erreur que l'on peut commettre si l'on néglige les interactions entre atomes non voisins (erreur qui peut atteindre 10 %) ou si l'on ne tient pas compte de la structure géométrique exacte de la molécule (5 %) ou encore celle due à l'imprécision sur la charge effective Z des orbitales atomiques de SLATER.

La méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées qui présente l'avantage de donner des résultats "non empiriques" a montré, en outre, que pour l'ensemble de ces molécules le terme de LONDON ne constituait guère plus de la moitié de l'anisotropie expérimentale.

Nous avons ensuite essayé d'évaluer, par chacune de ces méthodes, les termes qui s'éliminent du calcul par suite des ap-

proximations proposées initialement par LONDON et qui ont été reprises par la majorité des auteurs. Ces termes avaient en effet été invoqués par HOARAU (18) pour expliquer certains désaccords entre susceptibilités expérimentales et théoriques, ils auraient pu, en particulier, rendre compte d'une partie de l'écart que nous venons de signaler. Ils proviennent d'une part, d'un calcul plus exact des intégrales ($\chi^{(2)}$) et, d'autre part, de la perturbation des orbitales atomiques par le champ magnétique ($\chi^{(3)}$).

Nos calculs ont montré que ces contributions, bien que non négligeables, étaient faibles.

Ces résultats nous ont permis d'analyser la validité des calculs théoriques relatifs aux molécules d'éthylène et de benzène et aux molécules aromatiques plus complexes. Il apparaît alors que les seules contributions des électrons π et des électrons σ, correspondant aux liaisons localisées, calculées séparément, ne permettent pas de rendre compte des propriétés magnétiques de ces molécules.

Si l'on ne remet pas en cause la méthode de base utilisée (méthode des orbitales moléculaires simples ou antisymétrisées) et les approximations faites, il faut chercher l'origine de ce désaccord dans le fait que certaines contributions ont été négligées.

C'est en particulier le cas de la contribution paramagnétique introduite par POPLE (20) et celle due à la délocalisation des électrons σ mise en évidence par PESQUER (62). Il semble cependant qu'actuellement on n'ait pas d'évaluation

suffisamment précise de ces contributions pour permettre une comparaison valable avec les valeurs expérimentales.

En outre, il est probable que le fait d'envisager séparément ces différents termes fournit un calcul incomplet des susceptibilités.

On arrive ainsi à la conclusion qu'il est indispensable d'entreprendre, pour ces molécules, un calcul complet faisant intervenir simultanément les électrons σ et les électrons π et tous les termes de perturbation dûs au champ magnétique.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté les calculs des contributions des "courants de cycle" aux constantes d'écran des protons des molécules aromatiques. Ces calculs, effectués par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées, semblent confirmer une suggestion de DAILEY suivant laquelle, lorsque l'on veut utiliser l'anisotropie du benzène pour déterminer ces contribuitons, il ne faut pas remplacer l'anisotropie du cycle benzénique par la valeur expérimentale ($- 59{,}7.10^{-6}$) mais par une valeur inférieure en valeur absolue (de l'ordre de $- 30.10^{-6}$) qui correspond au terme de LONDON.

Il semble que les contributions analogues à celles dont nous venons de parler pour les susceptibilités magnétiques jouent un rôle moins important en ce qui concerne les constantes d'écran nucléaires.

—— oOo ——

- APPENDICE I -

FORME DU POTENTIEL VECTEUR

--- oOo ---

On associe au champ magnétique $\vec{H}$ un "potentiel vecteur" $\vec{A}$ satisfaisant à la relation :

$$\vec{H} = \text{rot } \vec{A} \qquad 1$$

relation univoque ; $\vec{A}$ étant défini à un gradient près.

Les équations de MARXWELL permettent de relier les expressions des champs magnétiques et électriques ($\vec{H}$ et $\vec{E}$) au potentiel vectoriel et scalaire $\vec{A}$ et $\vec{V}$.

Dans le cas particulier des milieux isotropes, nous avons :

$$\vec{H} = \text{rot } \vec{A}$$

$$\vec{E} = - \text{grad } \vec{V} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \qquad 2$$

$$\Delta V - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} + 4\pi\rho = - \frac{\partial}{\partial t}(\text{div } \vec{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial V}{\partial t}) \qquad 3$$

$$\Delta \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} + \frac{4\pi}{c} i = \text{grad}(\text{div } \vec{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial V}{\partial t}) \qquad 4$$

ρ est la densité volumique de charge, i l'intensité du courant, c la vitesse de la lumière.

Il est possible de choisir $\vec{A}$ et V de telle sorte que la quantité : $\text{div}\ \vec{A} + \frac{1}{c}\frac{\partial V}{\partial t}$ soit nulle. Les solutions des quatre équations précédentes gardant leur généralité. Nous obtenons aussi une relation supplémentaire dite relation de LORENTZ ou jauge de LORENTZ :

$$\text{div}\ \vec{A} + \frac{1}{c}\frac{\partial V}{\partial t} = 0 \qquad 5$$

Si, dans le système étudié, le potentiel V ne dépend pas explicitement du temps, la relation précédente devient la relation de COULOMB ou jauge de COULOMB et s'écrit :

$$\text{div}\ \vec{A} = 0 \qquad 6$$

Les relations $\vec{H} = \text{rot}\ \vec{A}$ et $\text{div}\ \vec{A} = 0$, dans ce cas, nous permettent de déterminer les diverses solutions possibles de forme très générale :

$$\vec{A} = f\ (\vec{H}, x, y, z) \qquad 7$$

Si nous supposons que le champ extérieur $\vec{H}$ est constant et que les composantes de $\vec{A}$ sont des fonctions linéaires des composantes de $\vec{H}$ et des coordonnées, nous observons que l'expression :

$$\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{H} \wedge \vec{r} \qquad 8$$

est une solution possible.

Cette solution est particulièrement commode par suite de la symétrie de ses composantes par rapport aux axes de coordonnées choisies. On trouve en effet, suivant la direction de $\vec{H}$:

Direction de $\vec{H}$	Ax	Ay	Az
Ox	0	$-\frac{1}{2} H_x \times z$	$\frac{1}{2} H_x \times y$
Oy	$\frac{1}{2} H_y \times z$	0	$-\frac{1}{2} H_y \times x$
Oz	$-\frac{1}{2} H_z \times y$	$\frac{1}{2} H_z \times x$	0

Remarquons toutefois que l'origine des coordonnées n'est pas précisée et que, malgré le choix de la forme précédente, le potentiel vecteur n'est pas encore déterminé de manière univoque.

—— oOo ——

- APPENDICE II -

MODIFICATION DE L'EXPRESSION D'UNE ORBITALE ATOMIQUE EN PRESENCE DE CHAMP EN FONCTION DU CHOIX DE L'ORIGINE DES COORDONNEES TRANSFORMATION DE JAUGE

--- oOo ---

Soit φ_k^k (H) l'orbitale atomique, solution de l'équation de SCHROEDINGER, en présence de champ, lorsque l'origine des coordonnées est prise au centre de l'atome k (l'indice supérieur indique la position de l'origine des coordonnées, l'indice inférieur celle du centre de l'atome k). Le potentiel vecteur à l'électron de position $\vec{r}_k$ sera :

$$\vec{A}_k = \frac{1}{2} \vec{H} \wedge \vec{r}_k$$

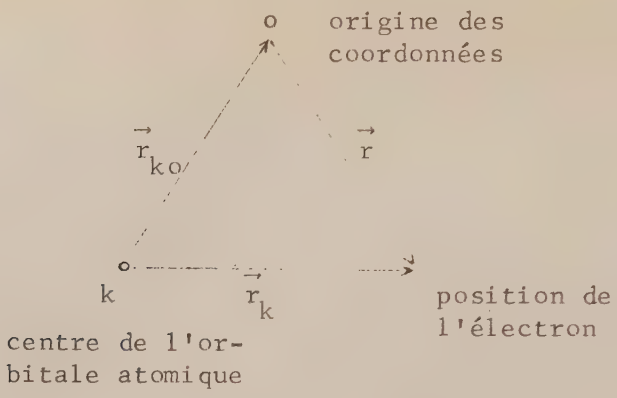
Si l'origine des coordonnées est prise en un point o distinct du centre atomique k, le potentiel vecteur à l'électron sera :

$$\vec{A}_o = \frac{1}{2} \vec{H} \wedge \vec{r}$$

et au centre atomique k, nous aurons :

$$\vec{A}_{ok} = \frac{1}{2} \vec{H} \wedge \vec{r}_{ok} = - \vec{A}_{ko} \qquad \underline{1}$$

La relation vectorielle $\vec{r}_k = \vec{r}_{ko} + \vec{r}$ (figure ci-dessous) conduit à la relation $\vec{A}_k = -\vec{A}_{ok} + \vec{A}_o$



Nous allons montrer que l'origine des coordonnées étant prise en un point o distinct de k, une orbitale atomique $\varphi^o_k(\vec{H})$ de la forme $\varphi^o_k(\vec{H}) = \varphi^k_k(\vec{H})\, e^{\vec{q}\cdot\vec{A}_{ok}}$ permet d'obtenir, de l'équation de SCHRÖEDINGER, des énergies (rigoureuses ou approchées) indépendantes de l'origine des coordonnées.

L'expression $\mathcal{H}^o_{2p\pi}(\vec{H})\, \varphi^o_k(\vec{H})$ s'écrit :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{\nabla}|^2 - \frac{e\hbar}{imc} \vec{A}_o \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{8mc^2} |\vec{A}_o|^2 + V \right\} \varphi^k_k(\vec{H})\, e^{\vec{q}\cdot\vec{A}_{ok}} \qquad 2$$

Après avoir développé et ordonné cette expression, en tenant compte de la relation vectorielle $\vec{A}_o = \vec{A}_k + \vec{A}_{ok}$ dans laquelle $\vec{A}_{ok}$ est une constante, nous obtenons :

$$e^{\vec{q}\cdot\vec{A}_{ok}} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{\nabla}|^2 - \frac{e\hbar}{imc} \vec{A}_k \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{2mc^2} |\vec{A}_k|^2 + V \right\} \varphi^k_k(\vec{H})$$

$$+ e^{\vec{q}\cdot\vec{A}_{ok}} \left\{ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}\cdot\vec{q} - \frac{e\hbar}{2imc} 2\vec{A}_{ok}\cdot\vec{\nabla}\right) \varphi^k_k(\vec{H}) - \frac{\hbar^2}{2m} \varphi^k_k(\vec{H}) \vec{A}_{ok} |\vec{\nabla}|^2 \vec{q} + \left(-\frac{e\hbar}{imc} \vec{\nabla}\cdot\vec{q} + \frac{e^2}{mc^2} \vec{A}_k \cdot \vec{A}_{ok}\right) \varphi^k_k(\vec{H}) - \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{\nabla}|^2 \vec{q} + \frac{e^2}{2mc^2} - \frac{e\hbar}{imc} \vec{\nabla}\cdot\vec{q}\right) \varphi^k_k(\vec{H}) |\vec{A}_{ok}|^2 \right\} \qquad 3$$

Dans cette expression, la première accolade représente $\mathcal{H}^k_k(\vec{H})$. Pour que l'énergie rigoureuse soit indépendante de

l'origine, il est nécessaire que l'autre accolade soit nulle. Ceci aura lieu si on prend $\vec{q}$ sous la forme $\vec{q} = \frac{ie}{c}\vec{r}_k + i\vec{K}$, solution de l'équation différentielle :

$$-\frac{h^2}{2m}\vec{\nabla}\cdot\vec{q} - \frac{e\hbar}{2imc} = 0 \qquad 4$$

L'expression de l'orbitale atomique solution est alors la suivante :

$$\varphi_k^o(\vec{H}) = \varphi_k^k(\vec{H})\, e^{(\frac{ie}{\hbar c}\vec{r}_k + i\vec{K})\cdot\vec{A}_{ok}} \qquad 5$$

La constante d'intégration précédente qui multiplie la fonction d'onde par $e^{i\vec{K}\cdot\vec{A}_{ok}}$ sera prise égale à zéro pour simplifier, mais on pourrait vérifier que toute autre valeur donnerait une fonction d'onde normalisée conduisant aux mêmes résultats.

La propriété précédente est couramment appelée "invariance de jauge". Lorsque l'orbitale atomique n'est pas fonction propre de $\mathcal{H}_{2p\pi}^k(\vec{H})$, on calcule une énergie moyenne

$$E_k^k(\vec{H}) = \int \varphi_k^{k*}(\vec{H})\, \mathcal{H}_k^k(\vec{H})\, \varphi_k^k(\vec{H})\, d\tau \qquad 6$$

On peut montrer facilement qu'en prenant les orbitales atomiques sous la forme précédente, cette énergie ne dépend pas de l'origine.

Pour effectuer cette démonstration, il est commode d'utiliser la relation :

$$\mathcal{H}_{2p\pi}^o(\vec{H})\, \varphi_k^o(\vec{H}) = \mathcal{H}_{2p\pi}^o(\vec{H})\, \varphi_k^k(\vec{H})\, e^{\frac{ie}{\hbar c}\vec{r}\cdot\vec{A}_{ok}} \qquad 7$$

$$= e^{\frac{ie}{\hbar c}\vec{A}_{ok}\cdot\vec{r}}\, \mathcal{H}_{2p\pi}^k(\vec{H})\, \varphi_k^k(\vec{H})$$

que l'on déduit facilement du développement de l'expression (1) précédente.

—— oOo ——

- APPENDICE III -

EXPRESSIONS ANALYTIQUES DES ELEMENTS DE MATRICE $\mathcal{H}_{k1}(\vec{H})$ et $\mathcal{S}_{k1}(\vec{H})$

--- oOo ---

I - TERMES COMMUNS AUX DEUX HYPOTHESES ETUDIEES (fonctions propres ou approchées)

terme 1

$$e^{\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{o1} - \vec{A}_{ok})\cdot\vec{r}_{k1}} \int \varphi_k^*(E_1 + V - V_1)\,\varphi_1\, d\tau \qquad \text{pour } \mathcal{H}_{k1}(\vec{H})$$

$$\text{et } e^{\frac{ie}{\hbar c}(\vec{A}_{o1} - \vec{A}_{ok})\cdot\vec{r}_{k1}} \int \varphi_k^*\,\varphi_1\, d\tau \qquad \text{pour } \mathcal{S}_{k1}(\vec{H})$$

terme 2

$$-\frac{e^2}{2\hbar^2 c^2}\int\left((\vec{A}_{o1} - \vec{A}_{ok})\cdot\vec{r}'_{k1}\right)^2 \varphi_k^*(E_1 + V - V_1)\,\varphi_1\, d\tau \qquad \text{pour } \mathcal{H}_{k1}(\vec{H})$$

$$\text{et } -\frac{e^2}{2\hbar^2 c^2}\int\left((\vec{A}_{o1} - \vec{A}_{ok})\cdot\vec{r}'_{k1}\right)^2 \varphi_k^*\,\varphi_1\, d\tau \qquad \text{pour } \mathcal{S}_{k1}(\vec{H})$$

terme 3

$$\int \varphi_k^* (E_1 + V - V_1)(P_k^{(2)*} + P_k^{(1)*}\ P_1^{(1)} + P_1^{(2)})\ \varphi_1\ d\tau \qquad \text{pour } \mathcal{H}_{k1}(H)$$

$$\text{et} \int \varphi_k^* (P_k^{(2)*} + P_k^{(1)*}\ P_1^{(1)} + P_1^{(2)})\ \varphi_1\ d\tau \qquad \text{pour } \mathcal{S}_{k1}(H)$$

Dans ce dernier terme, les deux intégrales étant symétriques, on peut remplacer :

$$\int \varphi_k^* (P_k^{(2)*} + P_k^{(1)*}\ P_1^{(1)} + P_1^{(2)})\varphi_1\ d\tau$$

par :
$$\int \varphi_k^* (2P_1^{(2)} + P_k^{(1)*}\ P_1^{(1)})\ \varphi_1\ d\tau$$

et :
$$\int \varphi_k^* (E_1 + V - V_1)(P_k^{(2)*} + P_k^{(1)*}\ P_1^{(1)} + P_1^{(2)})\varphi_1\ d\tau$$

par :
$$\int \varphi_k^*\ \mathcal{H}\ (2P_1^{(2)} + P_k^{(1)*}\ P_1^{(1)})\ \varphi_1\ d\tau$$

Le tableau I nous donne les diverses expressions

Oz est perpendiculaire au plan moléculaire

Ox est dirigé suivant l'axe de la liaison

Oy est perpendiculaire à la liaison dans le plan moléculaire.

On pose :

$$A = \frac{63\ ba_o^2}{Z^2} - \frac{3b}{2}(y_1^2 + z_1^2) + \frac{\pi^2\ e^2}{4h^2c^2}\ y_1\ z_1\ y_k\ z_k = 2P_1^{(2)} + P_1^{(1)}\ P_k^{(1)*}$$

$$B = \frac{63\ ba_o^2}{Z^2} - \frac{3b}{2}(x_1^2 + z_1^2) + \frac{\pi^2\ e^2}{4h^2c^2}\ x_1\ z_1\ x_k\ z_k = 2P_1^{(2)} + P_1^{(1)}\ .\ P_k^{(1)*}$$

$$C = \frac{15\ ba_o^2}{Z^2} - \frac{5}{4}\ b\ (x_1^2 + y_1^2) = 2P_1^{(2)}$$

$$b = a_o/m\ c^2\ Z^2$$

direction de H	$\mathcal{H}_{kl}$	$\mathcal{H}_{ll}$	S_{kl}
x			
terme 1	$\int \varphi_k^* \mathcal{H} \varphi_l \, d\tau$	$\int \varphi_l^* \mathcal{H} \varphi_l \, d\tau$	$\int \varphi_k^* \varphi_l \, d\tau$
terme 2	0	0	0
terme 3	$2H^2 \int \varphi_k^* A \mathcal{H}_l \varphi_l \, d\tau$	$2H^2 \int \varphi^* A \mathcal{H}_l \varphi_l \, d\tau$	$2H^2 \int \varphi_k^* A \varphi_l \, d\tau$
y			
terme 1	$\int \varphi_k^* \mathcal{H} \varphi_l \, d\tau$	$\int \varphi_l^* \mathcal{H} \varphi_l \, d\tau$	$\int \varphi_k^* \varphi_l \, d\tau$
terme 2	$-\frac{e^2 d^2 H^2}{2 \hbar^2 c^2} \int z^2 \varphi_k^* \mathcal{H} \varphi_l \, d\tau$	0	$-\frac{e^2 d^2 H^2}{2 \hbar^2 c^2} \int z^2 \varphi_k^* \varphi_l \, d\tau$
terme 3	$2H^2 \int \varphi_k^* B \mathcal{H}_l \varphi_l \, d\tau$	$2H^2 \int \varphi_l^* B \mathcal{H}_l \varphi_l \, d\tau$	$2H^2 \int \varphi_k^* \varphi_l \, d\tau$
z			
terme 1	$e^{-\frac{ie}{\hbar c} S_{ok1} H} \int \varphi_k^* \mathcal{H} \varphi_l \, d\tau$	$\int \varphi_k^* \mathcal{H} \varphi_l \, d\tau$	$e^{-\frac{ie}{\hbar c} S_{ok1} H} \int \varphi_k^* \varphi_l \, d\tau$
terme 2	$-\frac{e^2 d^2 H^2}{2 \hbar^2 c^2} \int y^2 \varphi_k^* \mathcal{H} \varphi_l \, d\tau$	0	$-\frac{e^2 d^2 H^2}{2 \hbar^2 c^2} \int y^2 \varphi_k^* \varphi_l \, d\tau$
terme 3	$2H^2 \int \varphi_l^* C \mathcal{H}_l \varphi_l \, d\tau$	$2H^2 \int \varphi_l^* C \mathcal{H}_l \varphi_l \, d\tau$	$2H^2 \int \varphi_k^* C \varphi_l \, d\tau$

- TABLEAU I -

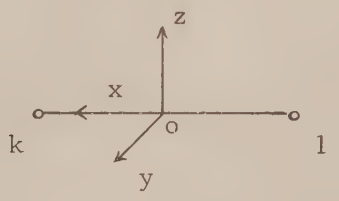
d = distance kl

S_{ok1} = surface orientée du triangle okl

Direction de H	$\mathcal{H}_{kl}$	$\mathcal{H}_{ll}$
x		
a_1	$\frac{e^2 H^2}{8mc^2} \int \varphi_k^* (y_1^2 + z_1^2) \varphi_l \, d\tau$	$\frac{e^2 H^2}{8mc^2} \int \varphi_l^* (y_1^2 + z_1^2) \varphi_l \, d\tau$
a_2	$\frac{5e^2 a_o^2 H^2}{2mc^2 Z^2} \left(\int \varphi_k^* \varphi_l \, d\tau - \frac{Z}{2a_o} \int \varphi_k^* \left(\frac{y_1^2 + z_1^2}{r}\right) \varphi_l \, d\tau \right)$	0
y		
a_1	$\frac{e^2 H^2}{8mc^2} \int \varphi_k^* (x_1^2 + z_1^2) \varphi_l \, d\tau$	$\frac{e^2 H^2}{8mc^2} \int \varphi_l^* (x_1^2 + z_1^2) \varphi_l \, d\tau$
a_2	$\frac{3e^2 a_o^2 H^2}{mc^2 Z^2} \left(2 \int \varphi_k^* \varphi_l \, d\tau - \frac{Z}{2a_o} \int \varphi_k^* \left(\frac{x_1^2 + z_1^2}{r}\right) \varphi_l \, d\tau \right)$	0
b	$-\frac{e^2 H^2}{8mc^2} \left\{ \varphi_k^+ (x^2 + z_k z_1 - 2z_1^2) \varphi_l \, d\tau - \frac{Z}{2a_o} \left(\int \varphi_k^* \frac{z_k z_1 x^2}{r} \varphi_l \, d\tau - \int \varphi_k^* \varphi_l z_k z_1 \, d\tau \right) \right\}$	$\frac{e^2 H^2}{8mc^2} \int \varphi_k^* (x^2 - z_1^2) \varphi_l \, d\tau$
z		
a_1	$\frac{e^2 H^2}{8mc^2} \int \varphi_k^* (x_1^2 + y_1^2) \varphi_l \, d\tau$	$\frac{e^2 H^2}{8mc^2} \int \varphi_l^* (x_1^2 + y_1^2) \varphi_l \, d\tau$
a_2	$\frac{3e^2 a_o^2 H^2}{mc^2 Z^2} \left(2 \int \varphi_k^* \varphi_l \, d\tau - \frac{Z}{2a_o} \int \varphi_k^* \left(\frac{x_1^2 + y_1^2}{r}\right) \varphi_l \, d\tau \right)$	0
b	$-\frac{e^2 H^2}{8mc^2} \left\{ \int \varphi_k^* (x^2 + y_k y_1 - 2y_1^2) \varphi_l \, d\tau - \frac{Z}{2a_o} \left(\int \varphi_k^* \frac{y_1 y_k x^2}{r} \varphi_l \, d\tau - \int \varphi_k^* \varphi_l y_k y_1 \, d\tau \right) \right\}$	$-\frac{e^2 H^2}{8mc^2} \int \varphi_k^* (x^2 - y_1^2) \varphi_l \, d\tau$

- TABLEAU II -

Dans le tableau précédent, o est le milieu de la liaison kl. Les axes ox, oy, oz sont représentés sur la figure suivante, Oxy étant le plan moléculaire.



II - DANS LE CAS OU LA FONCTION EST APPROCHEE

Les termes complémentaires correspondant à $-\frac{1}{2}\chi_1 H^2$ s'écrivent :

terme a_1 : $\frac{e^2}{2mc^2}\int\varphi_k^*\,|\vec{A}_1|^2\,\varphi_1\,d\tau$

terme a_2 : $-\frac{\hbar^2}{m}\left(\int\varphi_k^*\,\vec{\nabla}\,P_1^{(2)}\cdot\vec{\nabla}\,\varphi_1\,d\tau+\int\varphi_k^*\,\varphi_1\,|\vec{\nabla}|^2\,P_1^{(2)}\,d\tau\right)$

terme b : $-\frac{e\hbar}{imc}\int\varphi_k^*\,\vec{A}_1\cdot\vec{\nabla}\,P_1^{(1)}\,\varphi_1\,d\tau-\frac{\hbar^2}{2m}\int\varphi_k^*\,P_k^{(1)*}\,\vec{\nabla}\,\varphi_1\cdot\vec{\nabla}\,P_1^{(1)}\,d\tau$

$-\frac{e\hbar}{imc}\int\varphi_k^*\,P_k^{(1)*}\,\vec{A}_1\cdot\vec{\nabla}\,\varphi_1\,d\tau$

Ce terme b est nul quand le champ est perpendiculaire au plan moléculaire.

Les expressions sont détaillées dans le tableau II.

—— oOo ——

- APPENDICE IV -

CALCUL DE LA CONTRIBUTION DE POPLE (20, 61) PAR UNE METHODE DE VARIATION. EXEMPLE DE L'ETHYLENE

--- oOo ---

La fonction d'onde moléculaire Φ des électrons π et σ est prise sous la forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques de la couche externe des différents atomes :

$$\Phi = \sum_{r=1}^{n} c_r \varphi_r$$ n est le nombre d'électrons σ et π

si r est un électron σ, φ_r est :

- soit une orbitale 1s de l'atome d'hydrogène
- soit une orbitale hybride sp^2 de l'atome de carbone

$$\varphi_r = \frac{1}{\sqrt{3}} \varphi_{2s} \pm \frac{2}{\sqrt{3}} \varphi_{px}$$

$$\varphi_r = \frac{1}{\sqrt{3}} \varphi_{2s} \mp \frac{1}{\sqrt{6}} \varphi_{px} \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{py}$$

$$\varphi_r = \frac{1}{\sqrt{3}} \varphi_{2s} \mp \frac{1}{\sqrt{6}} \varphi_{px} \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{py}$$

si r est un électron π, φ_r est l'orbitale 2pz.

Les énergies du système sont alors données par l'équation :

$$|\mathcal{H}_{rs} - E\mathcal{S}_{rs}| = 0$$

La contribution paramagnétique complémentaire introduite par POPLE provient du terme en H de l'opérateur hamiltonien

$$- \frac{e\hbar}{imc} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} = - \frac{e\hbar}{imc} H L_u$$

avec u = x, y, z suivant la direction du champ

$$L_x = y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}$$

$$L_y = z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}$$

$$L_z = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}$$

Les intégrales de recouvrement $\mathcal{S}_{rs}$ ne sont pas modifiées par la présence de ce terme, mais il faut ajouter aux intégrales de résonance $\mathcal{H}_{rs}$ de l'approximation de LONDON, l'expression :

$$\gamma_{rs} = - \frac{e\hbar}{imc} H \int \varphi_r^* L_u \varphi_s \, d\tau$$

Si on néglige les intégrales de recouvrement, seuls subsistent les éléments γ_{rs} correspondant à deux orbitales atomiques r et s portées par le même atome.

On aura par exemple :

$$\text{pour } \varphi_r = \frac{1}{\sqrt{3}}\, s + \frac{2}{\sqrt{3}}\, px \qquad \varphi_s = \frac{1}{\sqrt{3}}\, s - \frac{1}{\sqrt{6}}\, px + \frac{1}{\sqrt{2}}\, py$$

$$\gamma_{rs}(H_x) = 0 \qquad \int \varphi_r^* L_x \varphi_s \, d\tau = 0$$

$$\gamma_{rs}(H_z) = - \frac{e\hbar}{imc\sqrt{3}} H \qquad \int \varphi_r^* L_z \varphi_s \, d\tau = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

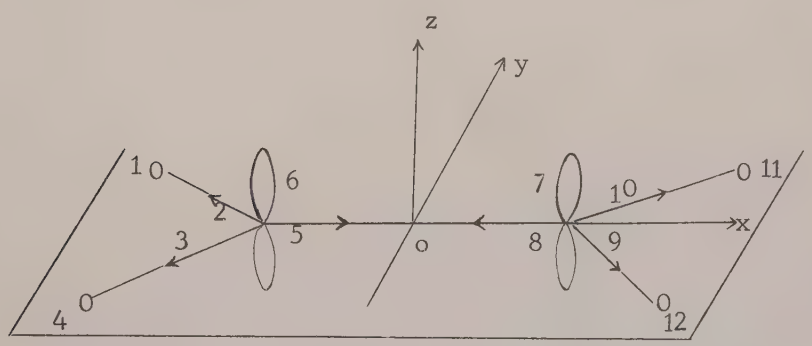
Exemple de la molécule d'éthylène

Si le champ magnétique est dirigé suivant oz, le système conserve un axe de symétrie $c_2(oz)$.

Les orbitales moléculaires sont donc symétriques ou antisymétriques par rapport à cet axe. On a alors en particulier :

$c_5 = c_8$ $\quad c_6 = c_7$ ... (orbitale symétrique)

$c_5 = - c_8$ $\quad c_6 = - c_7$ ... (orbitale antisymétrique)



Les équations séculaires s'écriront alors :(avec $\gamma = - \frac{e\hbar}{\sqrt{3}\, imc} H$)

$$|D| = \begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \alpha - E & \beta & & & & \\ \beta & \alpha - E & \gamma & & - \gamma & \\ & - \gamma & \alpha - E & & \gamma & \\ & & & \alpha - E & & \\ & \gamma & - \gamma & & \alpha - E \pm \beta & \\ & & & & & \alpha - E \pm \beta_\pi \end{array}$$

Les signes + et - correspondent respectivement aux orbitales moléculaires symétriques et antisymétriques.

On a posé que les intégrales de résonance correspondant à chaque liaison σ (C-C ou C-H) étaient égales à une même valeur $\beta = -15{,}66$ e.V. et que celle de la liaison π était égale à $\beta_\pi = -2{,}25$ e.V.

L'énergie et la susceptibilité dans la direction oz s'obtiennent en calculant les valeurs de E qui satisfont à ces équations. On peut opérer de deux façons différentes :

- Soit en développant les déterminants précédents, on obtient des polynomes en E fonctions de H. On calcule alors la variation des racines liée à la présence du champ magnétique suivant la méthode de LONDON (voir A. et B. PULLMAN (12)).

- Soit en diagonalisant les matrices associées aux déterminants précédents après avoir donné des valeurs numériques convenables au champ magnétique (voir PESQUER (62)).

—— oOo ——

B I B L I O G R A P H I E

———— oOo ————

1 - J. HOARAU, J. JOUSSOT-DUBIEN, B. LEMANCEAU, N. LUMBROSO, A. PACAULT - Cahiers de physique, 1956, 74, 34.

2 - P. LANGEVIN - Ann. de Phys. et Chim., 1905, 5, 70.

3 - J.H. VAN VLECK - The theory of electric and magnetic susceptibilities - Oxford University Press, 1932.

4 - R. GANS, B. MROWKA - Koingsberger Gelehrte Gesellschaft nachrichten, 1935, 12, 1.

5 - J. GUY, J. TILLIEU - J. Phys. Radium, 1955, 16, 801
C. R. Acad. Sci. 1955, 241, 382

6 - E. HÜCKEL - Zeit. Physik, 1933, 83, 632.
A.R. UBBELOHDE - Nature, 1933, 132, 1002.

7 - L. PAULING - J. Chem. Phys., 1936, 4, 673.

8 - F. LONDON - J. de Phys. et du Radium, 1937, 8, 397.
C. R. Acad. Sci., 1937, 205, 28.

9 - H. BROOKS - J. Chem. Phys., 1940, 8, 939.
J. Chem. Phys., 1941, 9, 463.

10 - G.W. WHELAND - J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 2025.

11 - A. et B. PULLMAN - Les théories électroniques en chimie organique - Masson, Paris, 1952.

12 - M. MAYOT, G. BERTHIER, B. PULLMAN - J. de Phys. et du Radium, 1951, 12, 652, 717 - 1952, 13, 15 - J. Chim. Phys. 1953, 50 176

13 - R. Mac WEENY - Proc. Roy. Soc., 1951, A 64, 261, 921
1951, A 65, 839.

14 - D.W. DAVIES - Nature, 1961, 190, 1102.
Transaction of the Farad. Soc. 1960, 56, 1713
1961, 57, 2081

15 - J. NOWAKOWSKI - Theorit. Chim. Acta (Bul.), 1968, 10, 79

16 - S. FUJII, S. SHIDA - Bull. Chem. Soc. Japan, 1951, 24, 242.

17 - T. ITOH, R. OHNO, H. YOSHIZUMI - J. Phys. Soc. Japan, 1955, 10, 103.

18 - J. HOARAU - Ann. Chim., 1956, 1, 544.

19 - B.P. DAILEY - J. Chem. Phys., 1964, 41, 2304.

20 - J.A. POPLE - J. Chem. Phys., 1962, 37, 53 ; 1962, 37, 60 ;
1963, 38, 1276.

21 - M. GOEPPERT-MAYER, A.L. SKLAR - J. Chem. Phys., 1938, 6, 645.

22 - J.C. ANDRIEUX - Thèse 3ème cycle, Bordeaux, 1964.

23 - J. TILLIEU - Ann. Phys., 1957, 2, 471 et 631.

24 - R.G. PARR, D.P. CRAIG, I.G. ROSS - J. Chem. Phys., 1950, 18, 1561.

25 - R.G. PARR, B.L. CRAWFORD Jr. - J. Chem. Phys., 1948, 16, 526.

26 - E.A. MAGNUSSON, C. ZAULI - Proc. Phys. Soc. 1961, 78, 53.

27 - V. MAGNASCO, G. DELLEPIANE - Ric. Sci., 1963, 33 II A, 1173, 1187
1964, 34 II A, 275, 289.

28 - J. CIZEK - Mol. Phys., 1963, 6, 20.
1965, 10, 83.

29 - I. SHAVITT, M. KARPLUS - J. Chem. Phys., 1962, 36, 550
1963, 38, 1256.

30 - R.S. MULLIKEN - J. de Chim. Phys., 1949, 46, 500.

31 - A.L. SKLAR - J. Chem. Phys., 1937, 5, 669.
1939, 7, 984.

32 - L. CARALP, J. HOARAU - J. Chim. Phys., 1963, 60, 884.

33 - C. ZENER - Phys. Rev., 1930, 36, 51.

34 - J.C. SLATER - Phys. Rev., 1930, 36, 57.

35 - E. CLEMENTI, D.L. RAIMONDI - J. Chem. Phys., 1963, 38, 2686.

36 - L. PUJOL, J.C. SIMON - Theorit. Chim. Acta, 1968, 11, 59.

37 - A. SUREAU, G. BERTHIER - Theorit. Chem. Acta, 1967, 7, 41.

38 - D. LAYZER - Ann. Phys., 1959, 8, 271.

39 - J. HOARAU, N. LUMBROSO, A. PACAULT - C. R. Acad. Sci., 1956, 242, 1702.

40 - N. LUMBROSO-BADER - Thèse, Paris, 1955.

41 - J. HOARAU, N. LUMBROSO, A. PACAULT - Ann. Chim., 1956, 1, 544.

42 - K. LONDSDALE, K.S. KRISHNAN - Proc. Roy. Soc. (London), 1936, A 156, 597.

43 - K. LONDSDALE, K.S. KRISHNAN - Proc. Roy. Soc. (London), 1937, A 159, 149.

44 - M. LEELA - Ph. D. These, London, 1958.

45 - K.S. KRISHNAN, S. BANERJEE - Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 1935, A 234, 265.

46 - M.A. LASHEEN - Acta Cryst., 1963, 16, 1260.

47 - M.A. LASHEEN - Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 1964, A 256, 357.

48 - S. BANERJEE, A.C. GUHA - Z. Krist., 1939, 100, 316.

49 - H. AKAMATU et Y. MATSUNAGA - Bull. Chem. Soc. Japan, 1953, 26 364 ;

50 - H. AKAMATU et Y. MATSUNAGA - Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, 800.

51 - H. AKAMATU, M. KINOSHITA - Bull. Chem. Soc. Japan, 1959, 32, 774.

52 - D.W.J. CRUICHSHANK, R.A. SPARKS - Proc. Roy. Soc. (London), A 258, 270 (1960).

53 - J. TROTTER - Acta Cryst. 16, 605 (1963).

54 - A. PACAULT - Ann. de Chim., 1946, 12-1, 527

55 - P. PASCAL - Ann. de Phys. et de Chim., 1910, 19, 5
1912, 25, 289
1913, 29, 218

56 - V.I. VAIDYANATHAN - Indian Journal of Physics, 1927, 2, 135

57 - F. BITTER - Phys. Rev., 1929, 33, 389.

58 - J. HOARAU, A. PACAULT, P. PASCAL - C. R. Acad. Sci. 1951, 233 1078

59 - J. BAUDET - J. Phys. et du Radium, 1960, 21, 600

60 - E.D. BERGMANN, J. HOARAU, A. PACAULT, A. et B. PULLMAN - J. Chim. Phys., 1952, 49, 474.

61 - J.A. POPLE - J. Chem. Phys., 1963, 38, 2559
1964, 42, 1560

62 - M. PESQUER - Thèse 3ème cycle, Bordeaux, 1968

63 - R.G. PARR - Quantum theory of molecular electronic structure - W.A. BENJAMIN, Inc. Publishers, New York, Amsterdam 1963.

64 - L. SALEM - The molecular orbital theory of conjugated systeme - W.A. BENJAMIN, Inc., New York, Amsterdam 1966.

65 - C. SANDORFY - Electronic spectra and quantum chemistry - Printice Hall, Inc., New Jersey, 1964.

66 - R. HOFFMANN - J. Chem. Phys., 1963, 39, 1397.

67 - J. HOARAU, A. PACAULT, P. PASCAL - Cah. de Phys., 74, 30, 1956
A. PACAULT, N. LUMBROSO, J. HOARAU - Cah. de Phys., 43, 54, 1953

68 - E. DURAND - Solutions numériques des équations algébriques - Tome II, Masson et Cie 1961.

69 - K. RUDENBERG - J. Chem. Phys., 1961, 34, 1861.

70 - K. RUDENBERG - J. Chem. Phys., 1951, 19, 1459.

71 - H.J. BERNSTEIN, W.G. SCHNEIDER, J.A. POPLE - Proc. Roy. Soc., 1956, A 236, 515.

- J.A. POPLE, W.G. SCHNEIDER, H.J. BERNSTEIN - High resolution NMR spectra, Mc Graw Hill - New York, 1959.

72 - J.S. WAUGH, R.W. FESSENDEN - J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 846

73 - J.A. POPLE - J. Chem. Phys., 1962, 37, 53, 60.
Disc. Farad. Soc., 1962, 34, 7.

74 - R. Mac WEENY - Mol. Phys., 1958, 1, 311.

75 - J.D. MEMORY, G.W. PARKER, J.C. HALSEY - J. Chem. Phys., 1966, 45, 3567.

76 - N. JONATHAN, S. GORDON, B.P. DAILEY - J. Chem. Phys., 1962, 36, 2443.

77 - C.E. JOHNSON, F.A. BOVEY - J. Chem. Phys., 29, 1012 (1958).

78 - B.P. DAILEY - J. Chem. Phys., 1964, 41, 2304.

79 - H. SPIESECKE, W.G. SCHNEIDER - J. Chem. Phys., 1961, 35, 731

80 - N. JONATHAN, S. GORDON, B.P. DAILEY - J. Chem. Phys., 1962, 36, 2443.

81 - R.H. MARTIN, N. DEFAY, F. GEERTS-EVARD, S. DELAVARENNE - Tetrahedron, 1964, 20, 1073.

82 - T.J. BATTERHAM, L. TSAI, H. ZIFFER - Australian J. Chem., 1965, 18, 1959.

83 - M. KARPLUS - J. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 2458.

84 - R.F. ZÜRCHER - "Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy", Vol. 2, Chap. 5, p. 205 - Pergamon Press, 1967.

85 - C.A. COULSON - Trans. Farad. Soc., 1937, 33, 388.

—— oOo ——

Vu et approuvé

Bordeaux, le juin 1969

Le Doyen

J. VALADE